Tome 51 — N° 4 — Avril 1954

Revue mensuelle

JOURNAL DE CHIMIE PHYSIQUE ET DE PHYSICO-CHIMIE BIOLOGIQUE

FONDÉ PAR Philippe A. GUYE

Directeur : René AUDUBERT

Rédacteur en chef : Georges KERSAINT

SOMMAIRE

Pages

T. G. Owe Berg. — Les vitesses de dissolution du fer et de l'aluminium dans des solutions aqueuses d'acide chlorhydrique 141

T. G. Owe Berg. — Sur la théorie de la conductivité électrolytique II 161

A. Chapiro. — Etude de la radiolyse des solutions diluées de diphénylpicrylhydrazyle (DPPH) dans les solvants organiques. II. La répartition spatiale des radicaux libres primaires 165

Mme A. Hee et P. Keller. — Méthode de mesures chimique et physique basée sur la répartition des désintégrations radioactives 178

Mme S. Régnier et J. Régnier. — Influence de l'hybridation et de la longueur de la liaison sur les incréments de polarisabilité 181

D. Bourgoin et M. Joly. — Quelques particularités des équilibres de phases du système gélatine-gomme arabique-eau 184

Mme Alberte Pullman. — L'interaction des configurations dans un butadiène self-consistent 188

Mlle Irène Kadomtzeff. — Le problème de la séparation des éléments de transition sur un échangeur cationique, et le phénomène de queue, au cours de l'élution. 1. Cas du Ni-Co 197

C. Wippler et G. Scheibling. — Description d'un appareil pour l'étude de la diffusion de la lumière 201

Henri Lumbroso. — Sur la grandeur des énergies de conjugaison des éthers et des thioéthers aromatiques 206

N. Drisch, P. Rodet, J. J. Trillat et C. Legrand. — Orientations sélectives dans les films de viscose 217

Bibliographie 220

PUBLICATION DE LA
SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE

Direction, Administration

École nationale supérieure de Chimie, 11, rue Pierre-Curie, Paris

Revue publiée avec le concours du Centre National de la Recherche Scientifique

JOURNAL DE CHIMIE PHYSIQUE

Publication mensuelle (10 livraisons par an).

Directeur : René AUDUBERT
Rédacteur en chef : Georges KERSAINT

PRIX DE L'ABONNEMENT 1954

(Frais d'envoi compris)

France .... 4.000 francs
Étranger .... 5.000 francs

Pour les membres de la Société de Chimie Physique :

(Cotisation et frais d'envoi compris).

France .... 3.000 francs
Étranger .... 4.000 francs

Librairies :

Les abonnements pris par les librairies ne sont acceptés qu'aux prix de Frs : 4.000 pour la France et Frs : 5.000 pour l'Étranger.

Rédaction :

M. G. KERSAINT, École Normale Supérieure, 45, rue d'Ulm, Paris, 5e. Tél. : ODÉ. 81-95.

Règlements :

A l'ordre du Trésorier de la Société de Chimie Physique, École nationale supérieure de Chimie, 11, rue Pierre-Curie, Paris, 5e. Compte chèques postaux, Paris, No 61-31.

Agent exclusif pour les U. S. A. et le Canada :

STECHERT-HAFNER Inc., 31 East 10th Street, NEW-YORK 3. N. Y.

SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE

(Fondée en 1908)

Admission. — Pour être membre de la Société, il suffit d'être présenté par deux membres. L'élection a lieu dans la séance qui suit celle de la présentation.

Les cotisations doivent être adressées au Trésorier de la Société de Chimie physique.

École nationale supérieure de Chimie, 11, rue Pierre-Curie, Paris, 5e

Compte chèques postaux 61-31

COMPOSITION DU BUREAU ET DU CONSEIL

DE LA

SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE

POUR L'ANNÉE 1953-1954

Président	M. A. DOGNON
Vice-Président	M. P. LAFFITTE
Secrétaire Général	M. G. EMSCHWILLER
Secrétaire Adjoint	M. A. SAINT MAXEN
Trésorier	M. M. CHATELET

MEMBRES DU CONSEIL

Mlle Y. CAUCHOIS	MM. G. ALLARD	MM. M. BONNEMAY
MM. J. CATHALA	J. CHEDIN	G. CHAMPETIER
M. HAISSINSKY	P. GIRARD	J. FREJACQUES
Y. ROCARD	M. MAGAT	M. LETORT
J. WYART	C. SADRON	B. PULLMAN

ANCIENS PRÉSIDENTS

MM. G. DARZENS, M. DE BROGLIE, A. MAYER, C. MAUGUIN, J. DUCLAUX, E. DARMOIS, R. DUBRISAY, R. WURMSER, E. BAUER, M. DELÉPINE, F. JOLIOT, E. FAURÉ-FREMIET, J. TRÉFOUEL, P. JOB, R. AUDUBERT, M. ABRIBAT.

ANCIENS PRÉSIDENTS DÉCÉDÉS

MM. J. PERRIN, G. URBAIN, P. LANGEVIN, A. HALLER, A. COTTON, V. HENRI, H. MOUTON, L. LAPICQUE, C. MOUREU, A. JOB, H. COPAUX, P. JOLIBOIS.

Les réunions de la Société de Chimie Physique ont lieu les 2e et 4e mercredis de chaque mois, pendant la durée de l'année universitaire, à 17 heures, dans l'Amphithéâtre du Laboratoire de Chimie Physique de la Faculté des Sciences, 11, rue Pierre-Curie, Paris (Ve). Les communications y sont toujours suivies de discussions. Il est fait appel pour des conférences à des Savants et Professeurs de province et de l'étranger.

La correspondance intéressant la Société doit être adressée au Secrétaire Général, G. EMSCHWILLER, École de Physique et de Chimie, 10, rue Vauquelin, Paris (Ve).

TABLES DE CONSTANTES

UNION INTERNATIONALE DE CHIMIE

Vient de paraître :

TABLES DE CONSTANTES SÉLECTIONNÉES

5. - **ATLAS DES LONGUEURS D'ONDES CARACTÉRISTIQUES DES BANDES D'ÉMISSION ET D'ABSORPTION DES MOLÉCULES DIATOMIQUES** (suite du N° 4 des Constantes Sélectionnées), par R.-F. BARROW, A.-D. CAUNT, A.-R. DOWNIE, R. HERMAN, E. HULDT, A. Mc KELLAR, E. MIESCHER, B. ROSEN et K. WIELAND. Rédaction générale : B. ROSEN. - 389 p. **5.600 fr.**

Déjà parus dans la même collection :

1. - **LONGUEURS D'ONDE D'ÉMISSIONS X ET DES DISCONTINUITÉS D'ABSORPTION X,** par Y. CAUCHOIS et H. HULUBEI, 1947. — Hors-texte : 4 planches dépliantes comportant 7 tableaux à double entrée « Eléments-Longueurs d'onde » .... **1.200 fr.**

2. - **PHYSIQUE NUCLÉAIRE,** établi par R. GRÉGOIRE, sous la direction de F. JOLIOT et I. CURIE, 1948. — Hors-texte : Tableau des noyaux stables et radioactifs, en 5 couleurs ; 13 courbes « Parcours-Energie », « Coefficients d'absorption massique-Energie » .... **1.800 fr.**

3. - **POUVOIR ROTATOIRE MAGNÉTIQUE (EFFET FARADAY),** par R. de MALLEMANN. — **EFFET MAGNÉTO-OPTIQUE DE KERR,** par F. SUHNER, 1951 .... **1.500 fr.**

4. - **DONNÉES SPECTROSCOPIQUES CONCERNANT LES MOLÉCULES DIATOMIQUES,** établi par B. ROSEN, 1951 .... **4.800 fr.**

Tirages à part

TABLEAU DES NOYAUX STABLES ET RADIOACTIFS .... **120 fr.**

COURBES « Parcours - Energie », « Coefficient d'absorption massique - Energie » ..... **240 fr.**

S'adresser : 18, rue Pierre-Curie, **PARIS (Vᵉ)**

SYMPOSIUM DE CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE

Dans la semaine du 27 septembre au 3 octobre 1954, se tiendra à Milan et Turin (Italie) un :

SYMPOSIUM DE CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE

sous les auspices de la Commission de chimie macromoléculaire de l'Union internationale de chimie pure et appliquée.

Les sujets du symposium sont les suivants :

1°) Caractérisation des polymères synthétiques et naturels en relation avec leurs applications pratiques.

a) Poids moléculaire et distribution des poids moléculaires.

b) Ramifications et pontages.

c) Cristallisation.

2°) Réactions de synthèse des macromolécules.

3°) Réactions de transformation des macromolécules.

4°) « Block » polymères et polymères greffés : préparation et propriétés.

Les communications devant être lues durant le Symposium doivent être envoyées avant le 30 avril 1954, avec un résumé en triple exemplaire, ne dépassant pas 400 mots, pour les sujets 1°) a, b, c, au Professeur NASINI :

Istituto Chimica Università,

Corso Massimo d'Azeglio 48,

Torino (Italie) ;

pour les sujets 2°), 3°), 4°), au Professeur Guilio NATTA :

Istituto Chimica Ind. Politecnico,

Piazzale Leonardo da Vinci 32,

Milano (Italie),

qui seront tous deux les rédacteurs pour la publication des épreuves et des comptes rendus.

Sous le patronage du Conseil National italien de la Recherche (C. N. R. - Comité de chimie), les communications et discussions seront publiées dans un numéro spécial de « La Ricerca scientifica », qui paraîtra peu de temps après la fin du Congrès.

Les participants au Symposium pourront recevoir les épreuves à l'avance pour un prix modique.

Les communications sont acceptées en anglais, français, allemand et italien.

LES VITESSES DE DISSOLUTION DU FER ET DE L'ALUMINIUM DANS DES SOLUTIONS AQUEUSES D'ACIDE CHLORHYDRIQUE

par T. G. OWE BERG
Avesta, Suède

Manuscrit reçu le 21-8-53

SOMMAIRE

Les vitesses de dissolution du fer impur et de l'aluminium impur dans des solutions aqueuses d'acide chlorhydrique ont été mesurées entre 0 et 65° et entre 1 et 13 N. On en déduit des relations empiriques entre vitesse de dissolution v, concentration de l'acide c et température T, ce qui conduit au mécanisme de la dissolution.

Pour le fer, la formule empirique est :

$$v = A \frac{(mc)^2}{c} \alpha^{\frac{1}{2}} T^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{E}{RT}}$$

où c et mc sont respectivement les concentrations de HCl et de H_2O et α le degré d'ionisation de l'acide. L'énergie d'activation est :

$$E = 15{,}0 - 0{,}445\ c \text{ kcal./mol.}$$

Cette formule est comparable à celle de la chaleur d'évaporation de HCl :

$$E_{HCl} = 20{,}3 - 0{,}89 \text{ kcal./mol.}$$

Le processus qui commande la vitesse de dissolution du fer est la dissolution de $FeCl_2$ par hydrolyse. La partie de la surface du métal recouverte de $FeCl_2$ est déterminée par un équilibre entre les réactions sur la surface et dans la solution. Elle est proportionnelle à la racine carrée de la vitesse d'adsorption des molécules HCl ionisées.

Pour l'aluminium, la vitesse suit des lois différentes pour les différents domaines de la concentration. Dans un domaine, v est proportionnelle à c^2. On en conclut que la vitesse de dissolution de l'aluminium est commandée par la dissolution de $Al(OH)_3$. L'énergie d'activation est indépendante de c. Aux concentrations et températures plus élevées, v est proportionnelle à c. On admet que, dans ce domaine, la vitesse de dissolution de l'aluminium est commandée par l'enlèvement de l'hydrogène adsorbé sur la surface du métal. A $c = 10{,}1$ N, v diminue subitement d'un facteur de 10 à 100, dû à l'adsorption sur la surface du métal des molécules HCl non ionisées, qui ne réagissent pas avec l'aluminium.

---

1. Introduction

Les vitesses de dissolution du fer et de l'aluminium dans l'acide chlorhydrique ont été étudiées par de nombreux chercheurs dans le passé. Il n'y a pas cependant, à la connaissance de l'auteur, de données expérimentales d'une exactitude suffisante et couvrant des domaines suffisamment étendus de concentration de l'acide et de température, pour permettre de déduire, de la cinétique des réactions, le mécanisme de la dissolution. Nous avons essayé de combler cette lacune.

C'est un fait bien connu, que des éprouvettes de degrés de pureté différents et dont les états de surfaces sont différents, ou ayant subi un écrouissage, ou un traitement thermique différent, donnent des vitesses de dissolution tout à fait différentes. Pour que les résultats soient comparables, les éprouvettes doivent être aussi semblables que possible ; par exemple, toutes les éprouvettes doivent être prises dans la même tôle. Il faut aussi employer une matière, qui donne des résultats reproductibles et simples. Des expériences faites avec Al à 99,99 % et avec le fer Armco nous ont montré que ces matières ne conviennent pas pour de telles mesures. Or, de bons résultats ont été obtenus avec Al à 99,3 % et avec un acier choisi au hasard. Les analyses de ces échantillons sont données dans le paragraphe 2. La figure 1 donne la courbe expérimentale typique du poids de métal dissous en fonction du temps d'immersion, pour le fer Armco ($c = 4$ N, 30°). La vitesse de dissolution varie de manière irrégulière avec le temps. Aussi, les données qui suivent ne sont-elles pas valables quantitativement pour le fer et l'aluminium en général, mais pour ces échantillons particuliers. Cependant, on peut supposer, que le mécanisme de dissolution est le même pour des matériaux différents, seule, variant la constante de vitesse. Il doit être possible, alors, d'étudier séparément le mécanisme de la réaction et l'effet des impuretés. Il est cependant possible que le processus qui règle la vitesse soit différent pour des métaux parfaitement purs et pour des métaux suffisamment impurs. C'est probable particulièrement dans le cas de l'aluminium, où la vitesse de dissolution de Al à 99,3 % est très nettement plus grande que celle de Al à 99,99. Pour des métaux imparfaitement purs ou faiblement impurs, le processus réglant la vitesse peut être différent ; la vitesse peut correspondre à la fois à deux processus différents, elle peut aussi passer

de l'un à l'autre au cours de la même expérience. Aussi le métal doit-il être soit suffisamment pur, soit suffisamment impur, sinon les résultats ne seraient pas reproductibles.

Comme le fer et l'aluminium sont des métaux qui déplacent l'hydrogène, leur dissolution est accompagnée de libération d'hydrogène. Cet hydrogène est d'abord adsorbé sur la surface du métal et doit être enlevé, pour que la réaction puisse continuer. Aussi l'oxygène doit-il être soigneusement exclu de la solution essayée, sinon la réaction pourrait être influencée d'une manière incontrôlable.

Une autre précaution importante, c'est l'emploi d'un volume de solution assez grand pour que la concentration des produits de réaction dans la solution reste négligeable ; alors l'évaluation des résultats des mesures est simplifiée si la concentration de l'acide reste constante pendant toute l'expérience.

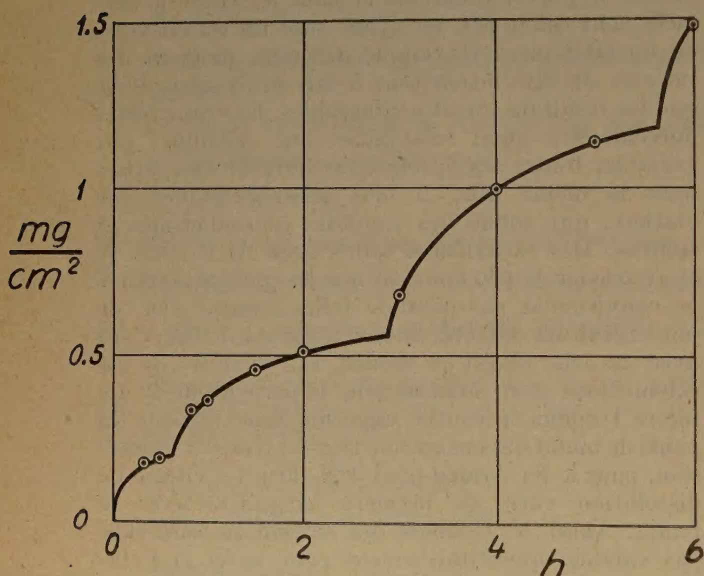


Fig. 1. — Quantité de fer ARMCO dissoute en fonction du temps d'immersion dans HCl 4 N à 30°.

La méthode fréquemment employée, qui consiste à mesurer le volume de l'hydrogène dégagé et de calculer la quantité de métal dissous en admettant qu'un atome de Fe ou 2/3 d'atome Al est dissous pour chaque molécule H_2 recueillie, ne peut être utilisée, parce qu'elle exclut la possibilité de formation de chlorures basiques ; la détermination directe de la quantité de métal dissous par dosage de la solution est préférable.

De la relation empirique entre la vitesse de dissolution, la concentration et la température, on peut faire des hypothèses sur le mécanisme de la dissolution, mais on ne peut pas en tirer des conclusions sûres. Moins les données sont exactes, plus les relations empiriques sont compliquées et plus les hypothèses possibles sont nombreuses.

Bien que dans certains domaines de concentration la dispersion des résultats soit considérable et beaucoup plus grande que l'erreur expérimentale, ces résultats sont, en général, plus reproductibles que leur moyenne. Cela s'applique particulièrement au cas du fer, où la même formule empirique est valable au moins dans les domaines de HCl 3 à 9 N et de 0 à 60°. Par contre, dans le cas de l'aluminium, où le mécanisme change avec la concentration et avec la température d'une manière plus compliquée et où, par conséquent, la précision ne peut être augmentée en étendant les domaines des variables indépendantes, les résultats n'ont pas suffisamment de précision et ne sont pas suffisamment reproductibles, à cause de la complexité du problème.

Ces faits sont rendus encore plus difficiles par notre manque de connaissance exacte de la nature des solutions des sels, en particulier des différents produits d'hydrolyse des sels d'aluminium.

2. Procédé expérimental.

La vitesse de dissolution du fer dans l'acide chlorhydrique a été mesurée dans les domaines de 1 à 13 N pour la concentration et de 0 à 60° pour la température, celle de l'aluminium de 0,01 à 13 N et de 0 à 65°. La composition du fer était C = 0,12 — 0,13 %, Mn = 0,48 %, Si = 0,21 %, P = 0,045 %, S = 0,029 %, Cr = 0,06 %, Ni < 0,1 %, Cu = 0,16 %.

Et celle de l'aluminium :

Si = 0,15 %, Fe = 0,35 %, Cu < 0,01 %, Mg = 0,03 %, Ti < 0,01 %, Zn < 0,01 %, Sn < 0,01 %, Pb < 0,01 %.

Toutes les éprouvettes étaient découpées dans la même tôle. La tôle de fer avait été laminée à chaud à 2 mm., puis laminée à froid à 1 mm. d'épaisseur, puis recuite, rectifiée et polie. L'aluminium avait été laminé à froid à 1 mm. d'épaisseur, puis maintenu à 280-300° pendant 3 heures. Les éprouvettes du fer avaient 1 × 10 × 30 mm., ce qui correspond à une surface totale de 7 cm² environ. Des expériences avec 12 et 25 cm² de surface ont montré, que la vitesse de dissolution est indépendante de la grandeur de la surface. Les éprouvettes d'aluminium avaient 1 × 10 × 50 mm., ce qui correspond à une

surface totale de 10 cm². Près de l'un des bouts de l'éprouvette, on avait percé un trou dans lequel on avait introduit un fil de SARAN pour la suspendre.

L'éprouvette a été décapée immédiatement avant l'immersion dans la solution d'essai, celle de l'aluminium dans HCl 8 N, celle du fer dans HNO_3, 2 N, rincée dans H_2O et, pour finir, décapée dans un acide de la même composition que celle de l'essai.

Le flacon d'essai était muni d'un agitateur (hélice de verre), introduit par un percement à l'émeri de 120 mm. de longueur, dans le bouchon à l'émeri, et de deux ajutages latéraux, l'un pour l'introduction de l'azote et de l'éprouvette et l'autre pour prélever les échantillons à doser. Le flacon était immergé dans un bain-marie à thermostat. Dans toutes les expériences, la solution était fortement agitée. Les expériences sans agitation donnaient des vitesses de dissolution un peu plus faibles pour le fer ; celles pour l'aluminium n'étaient pas influencées par l'agitation pour les faibles concentrations, dans les limites de précision expérimentale.

Aux grandes vitesses de dissolution de l'aluminium, la chaleur dégagée suffisait pour échauffer sensiblement la solution. Pour dissiper cette chaleur, la solution et l'eau du thermostat furent fortement agitées, et l'eau du thermostat fut refroidie par un courant d'eau circulant dans un tube de cuivre immergé. Par suite de ce dégagement de chaleur, il n'était pas possible de faire des expériences sans agitation. Même avec les précautions signalées, la température de la solution s'est élevée occasionnellement de 0,5° ou, au plus, de 1°, au cours d'une expérience correspondant aux vitesses de dissolution les plus élevées.

A intervalles réguliers, on a prélevé à la pipette des échantillons pour un dosage colorimétrique. On a dosé dans ces échantillons, le fer par la phénantroline et l'aluminium par l'eryochrome-cyanine. Nous devons cette méthode à M. GOSTA, ERICSON d'A.S.E.A., VASTERAS, Suède. Pour compenser la diminution de volume de la solution due au prélèvement fait pour le dosage, particulièrement aux faibles vitesses de dissolution, on ajoutait un volume égal de solution fraîche.

La vitesse de dissolution était déterminée par la courbe de la quantité de métal dissous, en fonction du temps d'immersion.

Aux grandes vitesses de dissolution de l'aluminium, l'éprouvette se dissout dans un temps très court. Il était alors nécessaire de prélever des échantillons jusqu'à quatre fois par minute, grâce à une équipe de cinq aides qui opéraient ainsi :

1 et 2 prélevaient les échantillons ;

3 lisait la température de la solution et celle du réfrigérant ;

4 réglait le réfrigérant ;

5 lisait au chronomètre l'époque du prélèvement et notait la température.

Grâce à la collaboration des opératrices, les résultats furent très précis, malgré la difficulté des prélèvements à cette cadence. C'est ce que montre la figure 2 qui donne les quantités d'aluminium dissoutes dans HCl 10 N à 55°, en fonction du temps.

Aux plus grandes vitesses de dissolution, à 65° et au-dessus de 4 N, il n'était plus possible de faire les expériences de cette manière, parce que le temps

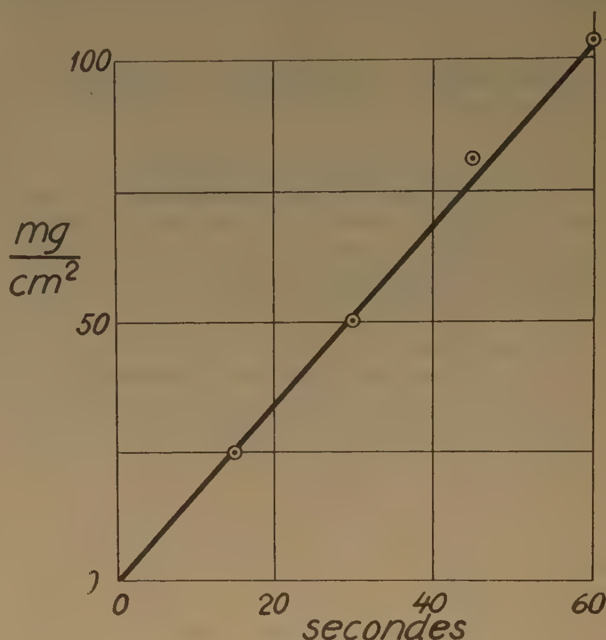


Fig. 2. — Quantité d'aluminium dissoute en fonction du temps d'immersion dans HCl 10 N à 55°.

était trop court. Alors, on a retiré l'éprouvette après 30 à 45 secondes et l'on a dosé la quantité totale dissoute. Comme à ces grandes vitesses la dissolution est constante pendant toute l'expérience, cette méthode doit être assez précise.

Les solutions d'essai étaient obtenues en diluant par de l'eau distillée l'acide chlorhydrique commercial de poids spécifique 1,20. Le mélange fut porté à l'ébullition pour éliminer l'oxygène dissous, puis refroidi par un courant d'azote passant dans le mélange. L'azote était purifié au préalable par passage sur du cuivre à 700° et dans deux flacons laveurs à solution de pyrogallol. Pendant toute l'expérience,

de l'azote passait dans la solution. On n'a observé aucune différence entre les résultats en employant des acides d'origine différente. Le volume de la solution d'essai était d'environ 2 litres. La concentration fut déterminée par titrage à la température ambiante. Aucune diminution de concentration due à la réaction ou à l'évaporation de HCl ne fut observée au cours de l'expérience. Aux concentrations les plus fortes, en particulier aux températures les plus élevées, la concentration diminuait un peu pendant l'élévation de température de l'essai, par suite de l'évaporation de HCl. Pour cette raison, la concentration fut déterminée immédiatement avant l'introduction de l'éprouvette et contrôlée à la fin de l'expérience.

3. Propriétés des solutions aqueuses d'acide chlorhydrique.

Pour la représentation et l'interprétation des résultats expérimentaux nous avons besoin de connaître quelques propriétés de la solution d'acide. Les propriétés les plus importantes sont les chaleurs d'évaporation E de H_2O et de HCl et le degré d'ionisation α des molécules d'HCl.

La figure 3 montre ΔE_{H_2O}, c'est-à-dire la différence entre la chaleur d'évaporation actuelle de H_2O et celle de l'eau pure, en fonction de la concentration c en molécules grammes par litre. La chaleur d'évaporation est (1) :

$$E_{H_2O} = 10{,}54 + 4{,}4 \; \frac{10 - m}{(m+1)^2} \; \text{kcal./mol.}, \quad m < 10 \qquad (1)$$

où m représente le nombre des molécules d'eau par molécule d'acide.

La figure 4 montre E_{HCl} en fonction de c. Dans le domaine $c \geqq 3\ m$, la courbe est linéaire :

$$E_{HCl} = 2[illegible] - 0{,}89\ c \ \text{kcal./mol.} \qquad (2)$$

Les valeurs de E_{H_2O} et E_{HCl} ont été déterminées à partir des tensions de vapeur partielles données respectivement par Yannakis [2] et Zeisberg [2].

Pour le degré d'ionisation, il n'y a pas de déterminations directes. D'après des mesures Raman par Ochs, Guéron et Magat [3] l'acide est complètement ionisé pour $c < 9$ N et incomplètement ionisé pour $c > 9$ N. Nous avons conclu de la conductivité électrolytique [4] que la limite est $m = 5$, ce qui correspond à $c = 9{,}06\ n$. A partir de la tension de vapeur, nous avons admis [1] que :

$$\alpha = \frac{m}{5} \qquad (3)$$

dans le domaine $m < 5$.

4. Résultats expérimentaux.

A. *Fer.*

La vitesse de dissolution v a été déterminée à partir de la courbe de la quantité du fer dissous en fonction du temps d'immersion. Pour des concentrations au-dessus de $c = 1$ N, deux types de courbe ont été obtenus, dont des exemples typiques sont montrés sur les figures 5 et 6. A des concentrations faibles, $c < 6$ N, la vitesse de dissolution croît avec le temps jusqu'à un état stationnaire, où v reste constant. A des concentrations fortes, $c \geqq 6$ N, les courbes sont linéaires depuis le début, et v est constant pendant toute la durée de l'expérience. La concentration à laquelle la courbe passe de l'un des types à l'autre n'a pas été exactement déterminée. Cependant, elle est essentiellement indépendante de la température. Que la courbe soit ou non initialement linéaire, v était toujours pris comme la pente de la partie linéaire de la courbe. Les valeurs de v ainsi obtenues sont données dans le tableau I.

Tableau I *a*

Dissolution du fer dans l'acide chlorhydrique à 0°

C	Nr	v	$\ln v$	$\ln \frac{v}{\sqrt{T}}$	$\ln \frac{v}{\alpha^{\frac{1}{2}} m^2 c}$
1	1686	0.0249	— 3.692	— 6.498	— 11.693
2	1687	0.0349	— 3.355	— 6.160	— 10.614
2.5	1730	0.079	— 2.539	— 5.344	— 9.651
3	1688	0.103	— 2.273	— 5.078	— 99.084
3.5	1731	0.184	— 1.693	— 4.498	— 8.320
4	1689	0.331	— 1.106	— 3.911	— 7.586
5	1690	0.554	— 0.609	— 3.414	— 6.882
6	1691	1.02	0.020	— 2.785	— 5.958
7	1692	2.17	0.775	— 2.030	— 5.005
7	1750	1.64	0.495	— 2.310	— 5.285
8	1693	3.33	1.203	— 1.602	— 4.468
9	1694	5.46	1.698	— 1.107	— 3.731
10	1695	9.40	2.241	— 0.564	— 2.957
10	1756	9.46	2.247	— 0.558	— 2.951
11	1696	15.2	2.721	— 0.084	— 2.272
11	1757	14.6	2.681	— 0.124	— 2.312
11.8	1758	18.7	2.929	0.124	— 1.880
12.5	1759	20.5	3.020	0.215	— 1.654
12.8	1697	22.0	3.091	0.286	— 1.523

Un coup d'œil sur les valeurs de v, à une température constante, révèle une relation à peu près exponentielle entre la vitesse de dissolution v et la concentration c, comme l'a déjà signalé Conroy [5]. Alors, v doit avoir la forme :

$$v = f(c)\ \varphi\ (T)\ e^{-\frac{E_0 - kc}{RT}} \qquad (4)$$

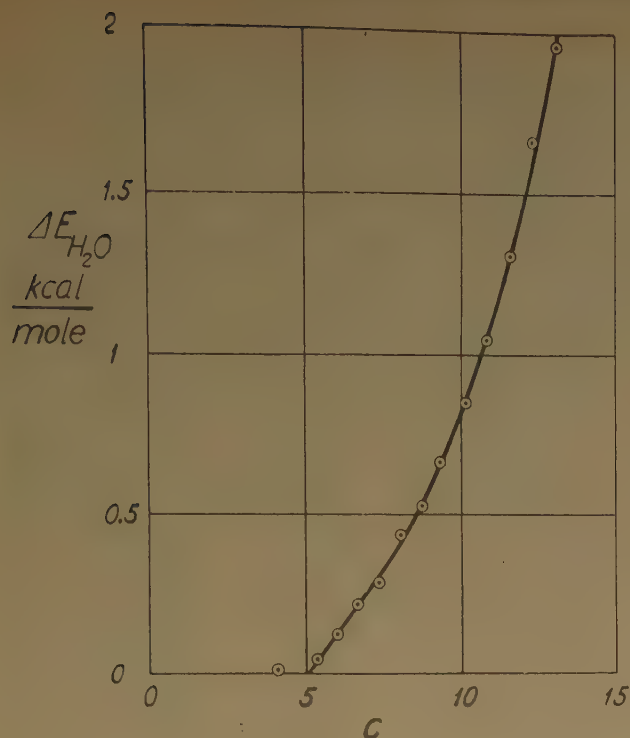


Fig. 3. — $\Delta E_{H_2O} = f(c)$.

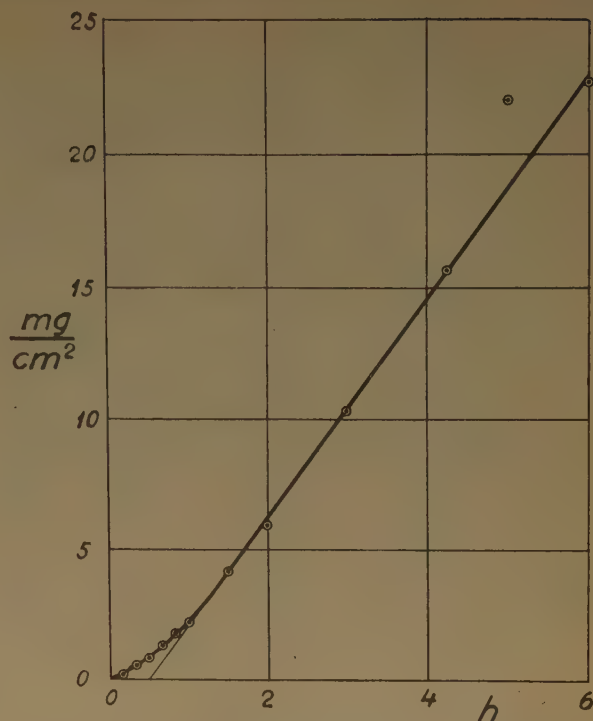


Fig. 5. — Quantité de fer dissoute en fonction du temps d'immersion dans HCl 4 N à 30°.

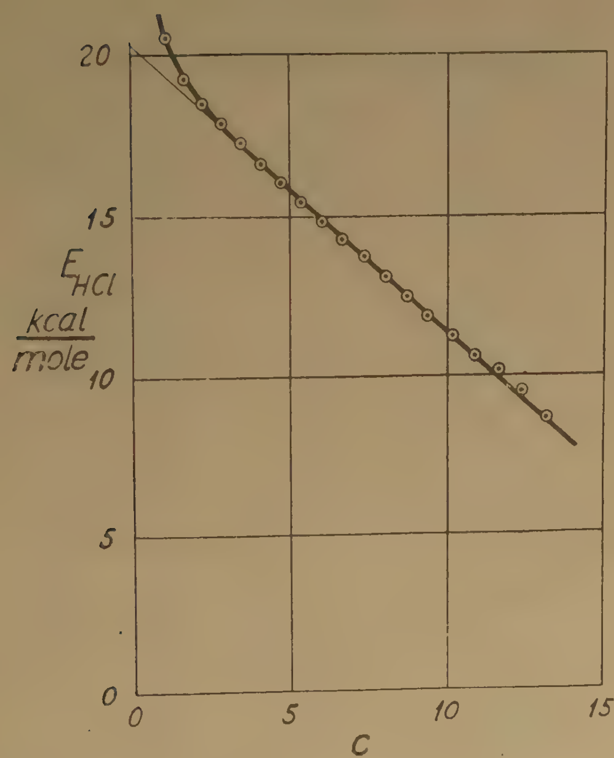


Fig. 4. — $E_{HCl} = f(c)$.

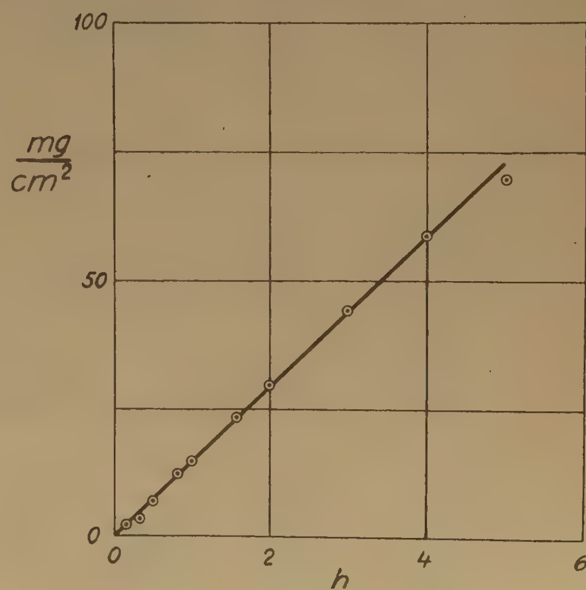


Fig. 6. — Quantité de fer dissoute en fonction du temps d'immersion dans HCl 7 N à 30°.

TABLEAU I *b*

Dissolution du fer dans l'acide chlorhydrique à 10°

C	Nr	v	$\ln v$	$\ln \frac{v}{\sqrt{T}}$	$\ln \frac{v}{\alpha^{\frac{1}{2}} m^2 c}$
1	1698	0.154	— 1.871	— 4.694	— 9.871
2	1699	0.0276	— 2.327	— 5.150	— 9.586
2.5	1733	0.175	— 1.743	— 4.556	— 8.855
3	1700	0.305	— 1.187	— 4.010	— 7.998
3.5	1734	0.526	— 0.643	— 3.466	— 7.270
4	1668	0.712	— 0.340	— 3.163	— 6.820
5	1669	1.15	— 0.140	— 2.683	— 6.133
5.5	1735	1.61	0.476	— 2.347	— 5.645
6	1670	2.15	0.765	— 2.057	— 5.213
7	1671	3.66	1.297	— 1.526	— 4.483
8	1672	6.76	1.911	— 0.912	— 3.760
9	1673	10.9	2.388	— 0.435	— 3.041
9.7	1760	17.4	2.856	0.033	— 2.488
10	1674	17.1	2.839	0.016	— 2.359
10.6	1761	28.9	3.364	0.541	— 1.705
11	1675	25.1	3.222	0.399	— 1.771
11.5	1762	39.3	3.671	0.848	— 1.208
11.8	1676	32.8	3.490	0.667	— 1.323
12.3	1727	39.2	3.668	0.845	— 1.046
12.4	1763	50.5	3.922	1.099	— 0.773

TABLEAU I *c*

Dissolution du fer dans l'acide chlorhydrique à 21°

C	Nr	v	$\ln v$	$\ln \frac{v}{\sqrt{T}}$	$\ln \frac{v}{\alpha^{\frac{1}{2}} m^2 c}$
1	1517	0.21	— 1.561	— 4.403	— 9.561
2	1518	0.43	— 0.844	— 3.686	— 8.103
2.5	1736	0.40	— 0.916	— 3.758	— 8.028
2.5	2109	0.724	— 0.323	— 3.165	— 7.435
3	1519	0.92	— 0.083	— 2.925	— 6.894
3	2276	1.08	0.077	— 2.765	— 6.734
3.5	1737	1.44	0.365	— 2.477	— 6.262
4	1520	1.77	0.571	— 2.271	— 5.909
5	1755	2.60	0.956	— 1.886	— 5.317
5	2111	2.75	1.012	— 1.830	— 5.261
5.5	1738	3.44	1.235	— 1.607	— 4.886
5.5	2112	3.68	1.303	— 1.539	— 4.818
6	1522	5.36	1.579	— 1.263	— 4.399
6	2277	5.60	1.723	— 1.119	— 4.255
7	1523	9.3	2.230	— 0.612	— 3.550
7	2278	9.01	2.198	— 0.644	— 3.582
7.9	1524	15.9	2.766	— 0.076	— 2.849
8	2113	12.1	2.493	— 0.349	— 3.178
8	2279	14.3	2.660	— 0.182	— 3.011
9	1525	22.1	3.095	0.253	— 2.334
9	2114	19.5	2.973	0.131	— 2.456
9	2280	21.5	3.068	0.226	— 2.361
10	1526	35.8	3.578	0.736	— 1.620
10	1548	35.1	3.558	0.716	— 1.640
10	2281	38.8	3.658	0.816	— 1.540
10	1764	39.0	3.664	0.822	— 1.534
11	1527	57.5	4.051	1.209	— 0.942
11	1685	53.0	3.970	1.128	— 1.023
11	1765	56.3	4.031	1.189	— 0.962
11.8	1528	71.9	4.127	1.285	— 0.686
12	1766	77.8	4.354	1.512	— 0.423
12.3	1728	86.6	4.461	1.619	— 0.253
12.9	1767	86.5	4.460	1.618	— 0.134

TABLEAU I *d*

Dissolution du fer dans l'acide chlorhydrique à 30°

C	Nr	v	$\ln v$	$\ln \frac{v}{\sqrt{T}}$	$\ln \frac{v}{\alpha^{\frac{1}{2}} m^2 c}$
1	1510	0.34	— 1.079	— 3.936	— 9.079
2	1511	0.494	— 0.705	— 3.562	— 7.964
2.5	1739	1.67	0.513	— 2.344	— 6.599
2.5	2115	1.98	0.683	— 2.174	— 6.429
3	1512	2.7	0.993	— 1.864	— 5.818
3	2282	2.60	0.956	— 1.901	— 5.855
4	1513	4.2	1.435	— 1.422	— 5.045
5	1514	6.20	1.825	— 1.032	— 4.448
5.5	1741	7.22	1.977	— 0.880	— 4.144
6	1682	10.0	2.203	— 0.554	— 3.675
7	1447	14.5	2.674	— 0.183	— 3.106
7	1751	15.9	2.766	— 0.091	— 3.014
8	1448	25.6	3.242	0.385	— 2.429
8	1752	21.5	3.068	0.211	— 2.603
8	2283	24.8	3.211	0.354	— 2.460
9	1449	37.3	3.619	0.762	— 1.810
9	1753	37.9	3.635	0.778	— 1.794
10	1754	46.8	3.846	0.989	— 1.352
10	1768	65.5	4.197	1.325	— 1.016
11	1515	88.0	4.477	1.620	— 0.516
11	1769	106	4.663	1.806	— 0.330
11.8	1516	102	4.625	1.768	— 0.188
12	1770	131	4.875	2.018	0.097
12.2	1729	132	4.883	2.026	0.147
12.8	1771	164	5.100	2.243	0.446

TABLEAU I *e*

Dissolution du fer dans l'acide chlorhydrique à 40°

C	Nr	v	$\ln v$	$\ln \frac{v}{\sqrt{T}}$	$\ln \frac{v}{\alpha^{\frac{1}{2}} m^2 c}$
1	1396	0.62	— 0.478	— 3.351	— 8.478
2	1397	2.19	0.784	— 2.089	— 6.475
2.5	1742	4.20	1.435	— 1.438	— 5.677
3	1683	5.78	1.754	— 1.119	— 5.057
3	2118	4.34	1.468	— 1.405	— 5.343
3.5	1743	6.94	1.937	— 0.936	— 4.690
3.5	2119	6.04	1.798	— 1.075	— 4.829
4	1399	7.52	2.018	— 0.855	— 4.462
5	1400	12.1	2.493	— 0.380	— 3.780
5.5	1744	15.8	2.760	— 0.113	— 3.361
6	1401	17.2	2.845	— 0.028	— 3.133
7	1402	31.8	3.459	0.586	— 2.321
7	2120	27.3	3.307	0.434	— 2.473
8	1403	50.5	3.922	1.049	— 1.749
9	1404	79.5	4.376	1.503	— 1.053
9.7	1772	119	4.779	1.906	— 0.565
10	1405	110	4.700	1.827	— 0.498
9.8	1677	109	4.691	1.818	— 0.558
10.8	1406	162	5.088	2.215	0.060
10.8	1678	154	5.037	2.164	0.009
10.7	1773	165	5.106	2.233	— 0.007
11.2	1679	172	5.147	2.274	0.212
11.7	1774	208	5.338	2.465	0.501
12.3	1407	270	5.598	2.725	0.884
12.4	1775	258	5.553	2.680	0.858

TABLEAU I *f*

Dissolution du fer dans l'acide chlorhydrique à 50°

C	Nr	v	$\ln v$	$\ln \frac{v}{\sqrt{T}}$	$\ln \frac{v}{\alpha^{\frac{1}{2}} m^2 c}$
1	1429	0.90	— 0.105	— 2.994	— 8.105
2	1430	6.50	1.872	— 1.017	— 5.387
2.5	1726	8.44	2.133	— 0.756	— 4.979
3	1431	11.5	2.442	— 0.447	— 4.369
3.5	1745	13.8	2.625	— 0.264	— 4.002
4	1432	15.6	2.747	— 0.142	— 3.733
5	1433	24.6	3.203	0.314	— 3.070
5.5	1746	30.3	3.411	0.522	— 2.710
6	1434	37.2	3.616	0.727	— 2.362
7	1435	62.5	4.135	1.249	— 1.645
7	1724	56.5	4.034	1.145	— 1.746
8	1436	96.0	4.564	1.675	— 1.107
8	1681	92.0	4.522	1.633	— 1.149
9	1437	130	4.868	1.979	— 0.561
9	1725	135	4.905	2.016	— 0.524
9.9	1438	189	5.242	2.353	0.012
9.9	1776	215	5.371	2.482	0.141
10.9	1439	296	5.690	2.801	0.685
10.8	1777	311	5.740	2.851	0.712
11.2	1680	334	5.811	2.922	0.876
11.7	1778	406	6.006	3.117	0.994
11.8	1440	405	6.004	3.115	1.191

TABLEAU I *g*

Dissolution du fer dans l'acide chlorhydrique à 60°

C	Nr	v	$\ln v$	$\ln \frac{v}{\sqrt{T}}$	$\ln \frac{v}{\alpha^{\frac{1}{2}} m^2 c}$
1	1653	6.3	1.841	— 1.063	— 6.159
2	1654	14.3	2.660	— 0.244	— 4.599
2.5	1747	15.9	2.766	— 0.138	— 4.346
2.5	2141	16.2	2.785	— 0.119	— 4.327
3	1655	19.4	2.965	0.061	— 3.846
3.5	1748	24.6	3.203	0.299	— 3.424
4	1656	29.8	3.395	0.491	— 3.185
5	1657	43.0	3.761	0.857	— 2.508
5.5	1749	65.8	4.187	1.283	— 1.934
5.5	1890	60.0	4.094	1.190	— 2.027
5.5	2142	61.5	4.119	1.215	— 2.002
5.9	1658	65.8	4.187	1.283	— 1.818
6.9	1659	103	4.635	1.731	— 1.157
8	1660	164	5.100	2.196	— 0.571
8.9	1661	246	5.505	2.601	0.062
9.8	1662	324	5.781	2.877	0.532
9.9	1780	364	5.897	2.993	0.667
10.5	1781	539	6.290	3.386	1.201
10.9	1664	588	6.377	3.473	1.372
11.2	1782	642	6.465	3.561	1.530

c'est-à-dire que l'énergie d'activation E doit être une fonction linéaire de la concentration :

$$E = E_0 - kc \qquad (5)$$

Les fonctions $f(c)$ et φ (T) doivent être choisies telles que les courbes de $\ln \frac{v}{f(c)}$ en fonction de c à T constante et de $\ln \frac{v}{\varphi(T)}$ en fonction de $\frac{1}{T}$ à v constante, deviennent linéaires. De plus, les valeurs de k obtenues à partir des deux séries de courbes doivent coïncider.

En essayant les diverses formes simples de $f(c)$, nous trouvons que $f(c) = \frac{1}{c}$ donne une droite dans le domaine $3 \leq c \leq 9$ N. En désignant par m le nombre de molécules d'eau par molécule d'acide, mc est la concentration de l'eau. A $c = 5$ N, $mc = 50$ et à $c = 9$ N, $mc = 45$. Dans ce domaine, mc ne varie que de 10 % et un facteur de mc dans $f(c)$ n'influence pas sensiblement la linéarité de la courbe, mais il augmente la valeur de k de 4 % environ.

Avec :

$$f(c) = m^2 c = \frac{(mc)^2}{c} \qquad (6)$$

nous obtenons $k = 0{,}423$.

Pour φ (T) nous prenons :

$$\varphi\,(T) = \sqrt{T}\,. \qquad (7)$$

Cette fonction rend les courbes de $\ln \frac{v}{\varphi(T)}$ linéaires avec $k = 0{,}445$. Avec :

$$f(c) = m^3 c^2 = \frac{(mc)^3}{c} \qquad (8)$$

nous obtiendrions $k = 0{,}440$ en meilleure concordance avec la valeur $k = 0{,}445$. Cependant, cette fonction ne semble pas raisonnable.

Avec la valeur de α donnée par (3), la formule empirique finale :

$$v = A\,\frac{(mc)^2}{c}\,\alpha^{\frac{1}{2}}\,T^{\frac{1}{2}}\,e^{-\frac{E_0 - kc}{RT}} \qquad (9)$$

est valable dans le domaine $4 \leq c \leq 11$ N à 0° et $3 \leq c \leq 12$ *N* à 60°.

A des concentrations plus faibles, les valeurs de v sont plus petites que celles données par (9). Dans ce domaine les mesures sont difficiles, parce que la vitesse de dissolution varie avec le temps et n'est pas très reproductible. Pourtant, au moins à de basses températures, (9) semble être d'accord avec les résultats, pourvu qu'une autre valeur k' soit prise pour k.

La figure 7 montre $\ln \frac{v}{\sqrt{T}} = f\left(\frac{1}{T}\right)$ à des concentrations constantes. Pour $c > 11$ N, cette représentation n'est pas possible, parce qu'on ne peut pas donner à la concentration une valeur prédéterminée à cause de l'évaporation de HCl quand on chauffe l'acide à la température d'essai. Les valeurs de $E = E° - kc$

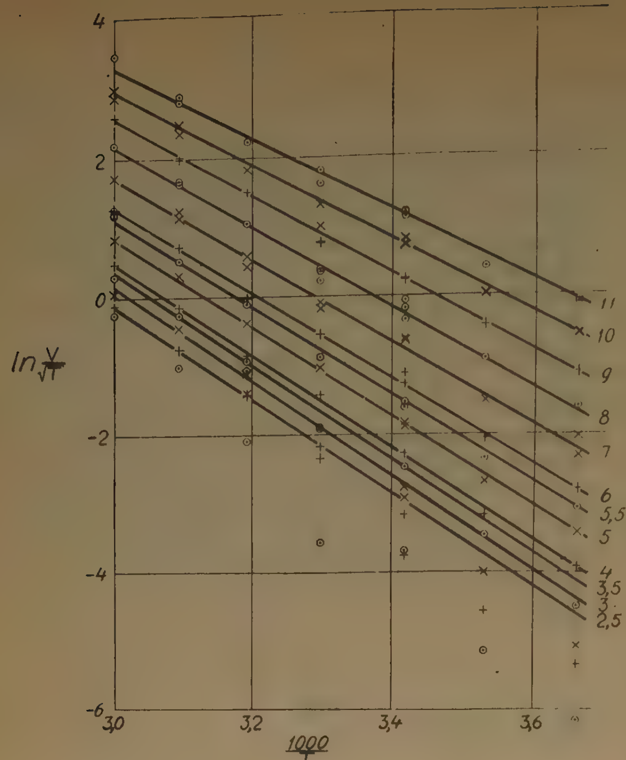


Fig. 7. — $\ln \frac{v}{\sqrt{T}} = f\left(\frac{1}{T}\right)$ pour le fer dans HCl à des concentrations différentes.

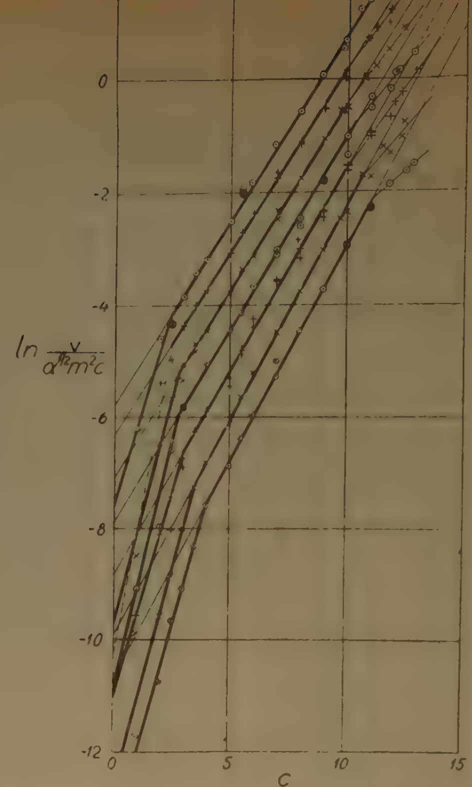


Fig. 9. — $\ln \frac{v}{\alpha^{\frac{1}{2}}\, m^2\, c} = f(c)$ pour le fer dans HCl à des températures différentes.

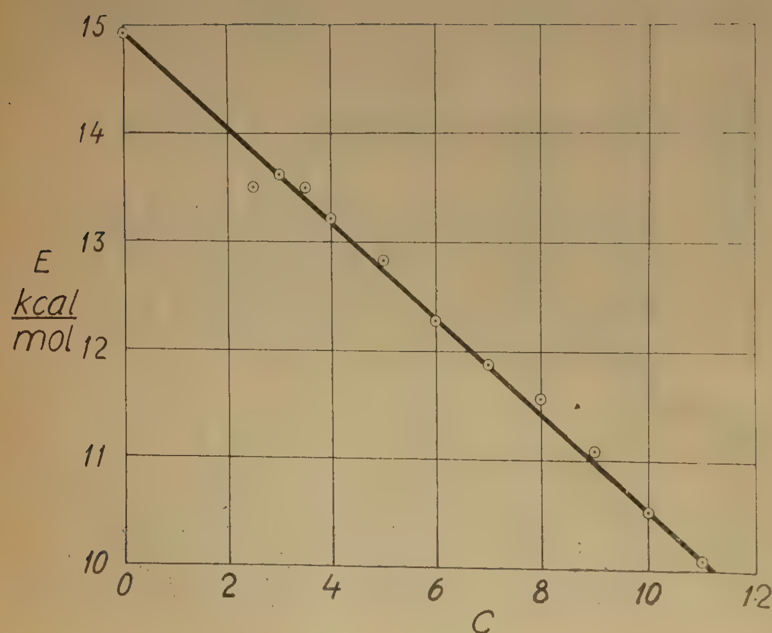


Fig. 8. — E = $f(c)$ des pentes des courbes sur la figure 7.

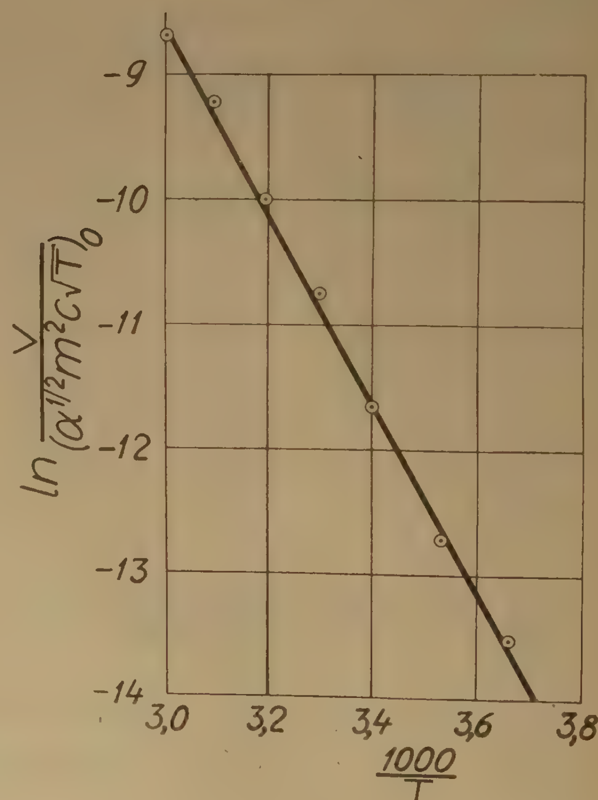


Fig. 10. — $\ln \left(\frac{v}{\alpha^{\frac{1}{2}} m^2 c T}\right)_0 = f\left(\frac{1}{T}\right)$ pour le fer dans HCl.

calculées à partir des pentes des droites sur la figure 7 sont données dans le tableau II et montrées sur la figure 8 en fonction de c.

TABLEAU II

c	0	2,5	3	3,5	4	5	5,5 N
E	14,93	13,50	13,62	13,50	13,22	12,83	12,83 kcal./mol.
c	6	7	8	9	10	11 N	
E	12,28	11,88	11,57	11,08	10,53	10,09 kcal./mol.	

A partir de la figure 8, nous trouvons, dans le domaine $c \geqq 3\ n$.

$$E = 15{,}0 - 0{,}445\ c\ \text{kcal./mol.} \qquad (10)$$

La figure 9 montre $ln \frac{v}{\alpha^{\frac{1}{2}}\ m^2c} = f(c)$ à des températures constantes. Les pentes $\frac{k}{RT}$ et les valeurs de k sont données dans le tableau III.

principe, de celles du fer que par la pente. A des vitesses de dissolution faibles, il arrive pourtant, que l'état stationnaire n'est pas obtenu avant que toute l'éprouvette ne soit dissoute. Ce phénomène n'est cependant pas très reproductible. Dans le domaine $\leqq$ 1 N la reproductibilité est trop mauvaise pour pouvoir en tirer des conclusions. Des courbes typiques sont montrées sur les figures 11 et 12. En construisant les courbes avec les résultats de la figure 12 et la racine carrée du temps d'immersion, nous avons obtenu une droite (figure 13). Etant donné la dispersion des données dans le domaine $c \leqq 1$ N, il faut exclure ces mesures de la discussion qui suit.

Les figures 14, 15 et 16 montrent les fonctions $v = f(c)$ à des températures constantes. A 25°, nous avons fait cinq mesures à chaque concentration d'une normalité entière qui sont en assez bonne concordance. Cependant, nous n'avons marqué sur la figure 15 que les deux valeurs les plus récentes qui doivent être les plus précises.

TABLEAU III

°C	°K	$\frac{1.000}{T}$	$ln \sqrt{T}$	$ln\left(\frac{vc}{\alpha^{\frac{1}{2}}(mc)^2}\right)_o$	$ln\left(\frac{vc}{\alpha^{\frac{1}{2}}(mc)^2 T^{\frac{1}{2}}}\right)_o$	$\frac{k}{RT}$	k	$\frac{k'}{RT}$	k'
0	273,2	3,661	2,805	— 10,71	— 13,52	0,776	0,421	1,50	0,82
10	283,2	3,532	2,823	— 9,90	— 12,72	0,765	0,430	1,56	0,88
21	294,2	3,399	2,842	— 8,82	— 11,66	0,726	0,424	1,44	0,84
30	303,2	3,299	2,857	— 7,82	— 10,75	0,687	0,414	1,65	0,99
40	313,2	3,193	2,873	— 7,13	— 10,00	0,673	0,419	1,60	1,00
50	323,2	3,095	2,889	— 6,33	— 9,22	0,653	0,419	—	—
60	333,2	3,000	2,904	— 5,79	— 8,69	0,655	0,433	1,41	0,93
							0,423		0,91

Les valeurs moyennes de k et de k' sont 0,423 et 0,91, respectivement. Dans le tableau III se trouvent aussi les valeurs de $ln\left(\frac{vc}{\alpha^{\frac{1}{2}}(mc)^2}\right)_o$ obtenues par extrapolation des concentrations fortes à $c = 0$. La courbe correspondante de $ln\left(\frac{vc}{\alpha^{\frac{1}{2}}\ (mc)^2\ T^{\frac{1}{2}}}\right)_o = f\left(\frac{1}{T}\right)$ est tracée sur la figure 10. La pente de cette droite donne $E_o = 14{,}93$ kcalc/mol.

B. *Aluminium.*

Les courbes de la quantité d'aluminium dissoute en fonction du temps d'immersion ne diffèrent, en

Les courbes des figures 14-16 montrent trois régions différentes de $v = f(c)$:

A. $c < 6$ N : v croît rapidement avec c.

B. $6 < c < 10$ N : v est indépendant de c ou croît linéairement avec c.

C. $c > 10{,}1$ N : près de $c = 10{,}1$ N, il y a une chute subite de v, et pour $c > 10{,}1$ N, v est beaucoup plus petit que pour $c < 10$ N.

Les limites entre les domaines différents ne dépendent que peu de la température. La limite entre A et B est $c = 6{,}1$ N à 0, 10, 25 et 35°. A 45, 55 et 65° cette limite est déplacée vers des concentrations plus faibles au fur et à mesure que la température s'élève. La limite entre B et C semble être la même, $c = 10{,}1$ N, à toutes températures.

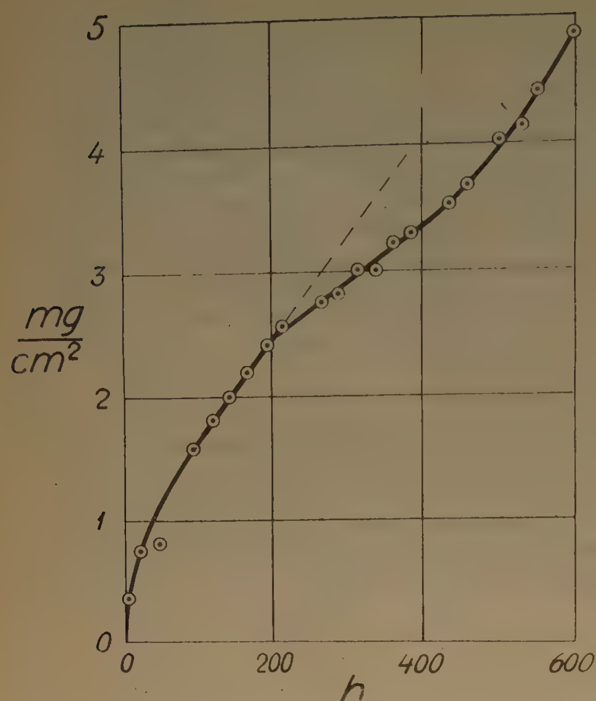


Fig. 11. — Quantité d'aluminium dissoute en fonction du temps d'immersion dans HCl 0,01 N à 35°.

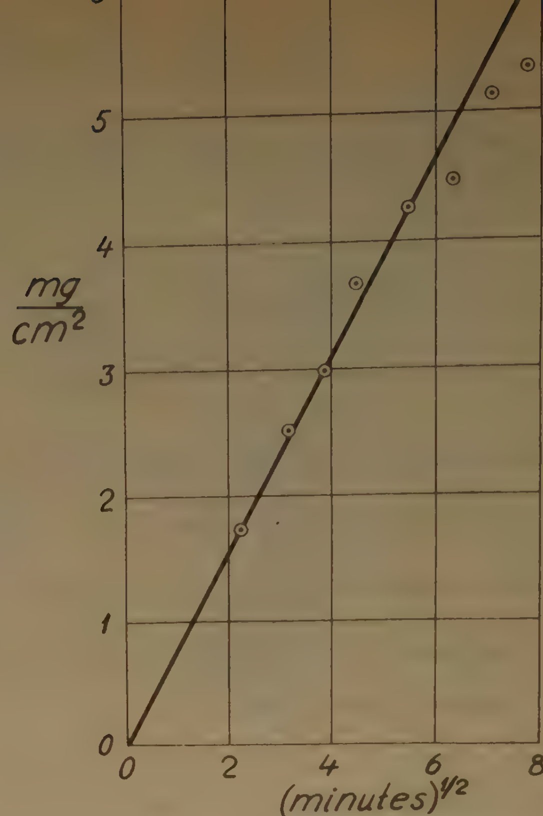


Fig. 13. — Résultats de la figure 12 en fonction de la racine carrée du temps d'immersion pendant la première heure de l'expérience.

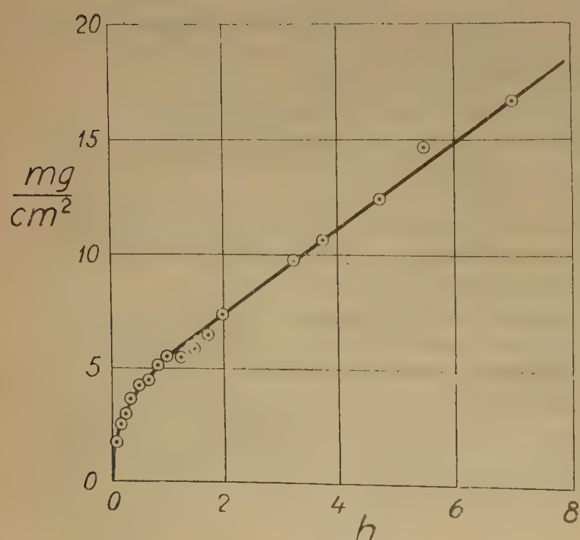


Fig. 12. — Quantité d'aluminium dissoute en fonction du temps d'immersion dans HCl 1 N à 35°.

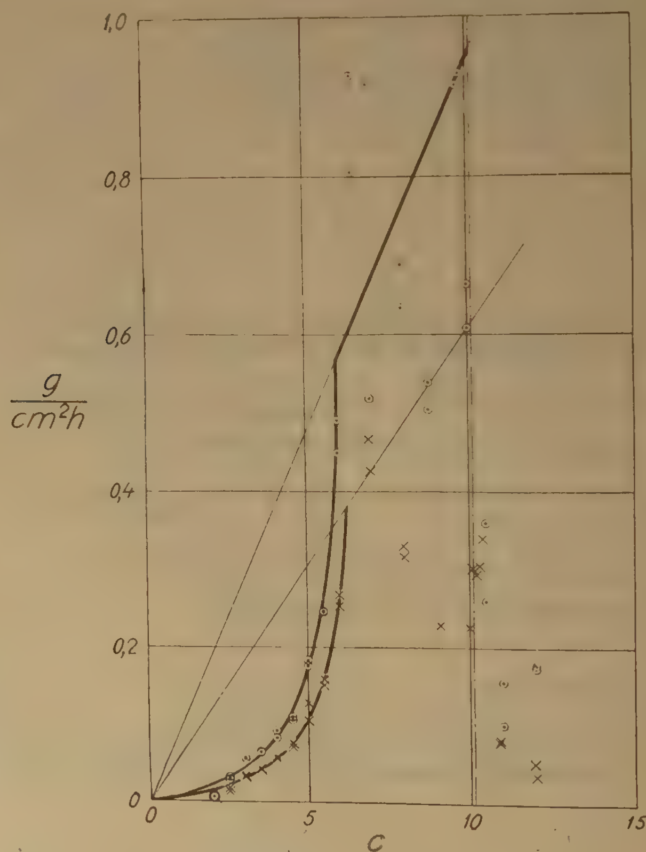


Fig. 14. — $v = f(c)$ pour l'aluminium dans HCl à 0° (×) et à 10° (⊙).

Le domaine linéaire B est caractérisé par une dispersion très grande. En effet, la linéarité n'est apparente qu'aux températures les plus élevées. Des courbes linéaires ont été tracées avec les résultats à 10, 35, 45, 55 et 65°.

$$v = k_1 c \tag{11}$$

La figure 17 montre la courbe $ln \dfrac{k_1}{\sqrt{T}} = f\left(\dfrac{1}{T}\right)$. La pente de cette droite donne une énergie d'activation de E = 6,87 kcal./mol. Les courbes linéaires tracées à 0° et à 25° ont été extraites de la figure 17.

Pour l'étude du domaine A, nous avons tracé sur la figure 18 $ln \dfrac{v}{\sqrt{T}} = f\left(\dfrac{1}{T}\right)$. Pour c = 3 N et c = 6 N, tous les points tombent sur une droite. A des concentrations intermédiaires, il y en a deux qui se coupent à 35-45°. Les énergies d'activation E_2 et E_3, respectivement, données par les pentes de ces droites sont portées dans le tableau IV.

Tableau IV

c	2,5	3	3,5	4	4,5	5	5,5	6	N
E_2 ...	8,74	8,70	8,74	8,78	8,78	8,70	8,74	8,66	kcal./mol.
E_3 ...	—	—	12,1	12,3	14,7	14,4	12,3	(8,66)	kcal./mol.

La valeur de E_2 est constante. Etant donné la grande dispersion des données et l'incertitude des droites tracées, nous pouvons admettre aussi que E_3 soit constant. Les valeurs moyennes de E_2 et E_3 sont E_2 = 8,74 et E_3 = 13,1 kcal./mol., c'est-à-dire que $E_2 : E_3 = 2 : 3$.

De l'accroissement rapide v avec c dans le domaine A, on peut être tenté de conclure, que v est une fonction exponentielle de c, comme dans le cas du fer. Mais le fait que E_2 est indépendant de c, montre que cette conclusion est fausse. La relation exponentielle correspondant à (9) serait

$$v = A \frac{(mc)^3}{c^2} T^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{E}{RT}} \tag{12}$$

si E était une fonction linéaire de c comme dans (10). La figure 19 montre les courbes $ln\ vc^2 = f(c)$. Ces courbes sont apparemment linéaires dans la région A. Les pentes des droites tracées sur la figure 19 sont portées dans le tableau V.

Les valeurs de k dérivées de ces courbes n'ont aucune relation simple avec les valeurs de k trouvées dans le cas du fer. De plus, un examen plus approfondi des courbes de la figure 19 montre qu'elles ne sont pas, en principe, linéaires mais qu'elles ont une tendance prononcée à prendre des pentes plus grandes quand la concentration croît. Sur la figure 19,

Tableau V

°C	$\dfrac{k}{RT}$	k
0	1,152	0,625
10	1,128	0,634
25	1,128	0,667
35	1,144	0,700
45	1,258	0,795
55	1,436	0,935
65	1,538	1,032

cette tendance est, à un certain degré, masquée par l'incorporation des points qui appartiennent, en effet, à la région B. La courbe à 35°, seule, semble être une vraie droite dans la région A.

Au lieu d'une formule de la forme (12), il faut en chercher une du type :

$$v = Ac^n e^{-\frac{E}{RT}} \tag{13}$$

avec une valeur constante de E. Les figures 20-24 montrent les résultats en fonction de c^2. Ces courbes aussi sont linéaires, au moins aux basses températures. Avec :

$$v = k_2 c^2 \tag{14}$$

nous trouvons pour k_2 les valeurs portées dans le tableau VI.

Tableau VI

°C	°K	$\dfrac{1.000}{T}$	ln T	k_2	$ln \dfrac{k_2}{\sqrt{T}}$	k_1	$ln \dfrac{k_1}{\sqrt{T}}$
0	273,2	3,661	2,805	3,61	— 1,521	—	—
10	283,2	3,532	2,823	5,34	— 1,148	95	1,731
25	298,2	3,353	2,849	14,9	— 0,248	—	—
35	308,2	3,245	2,865	22,3	+ 0,239	294	2,819
45	318,2	3,143	2,881	36,2	0,708	413	3,142
55	328,2	3,047	2,897	64,3	1,266	615	3,525
65	338,2	2,957	2,912	89,7	1,584	838	3,819

La figure 25 montre $ln \dfrac{k_2}{\sqrt{T}} = f\left(\dfrac{1}{T}\right)$. La pente de cette droite donne l'énergie d'activation E_2 (E_2 = 8,90 kcal./mol.). Des figures 20, 24 et 25, nous pouvons conclure, que (14) est valable dans certains des domaines de c et de T, dans la région A.

A des concentrations plus fortes, v croît plus vite avec c que d'après (14). Pourtant, à de basses températures, E_2 a la même valeur dans tout le domaine $c \leq 6$ N, et à 6 N $E_3 = E_2$. Or, les figures 23 et 24 montrent que les résultats se rapprochent de la droite :

$$v = 2\ k_2\ c^2 \tag{15}$$

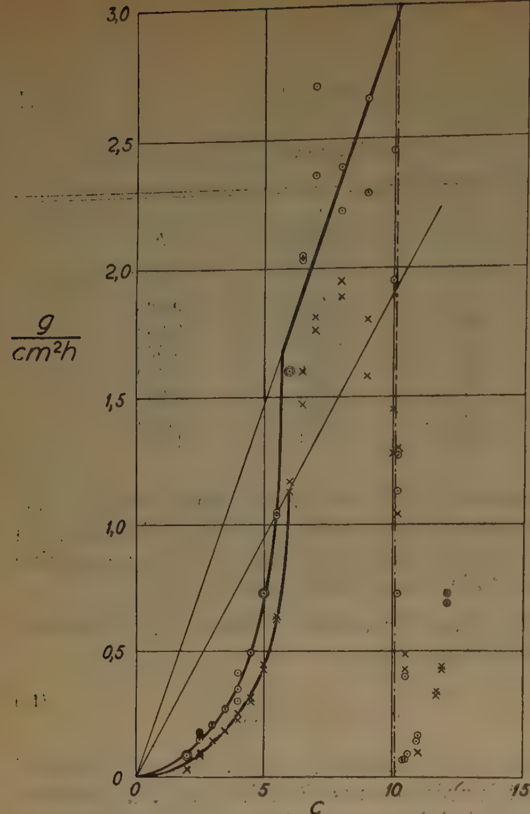


Fig. 15. — $v = f(c)$ pour l'aluminium dans HCl à 25° (×) et à 35° (⊙).

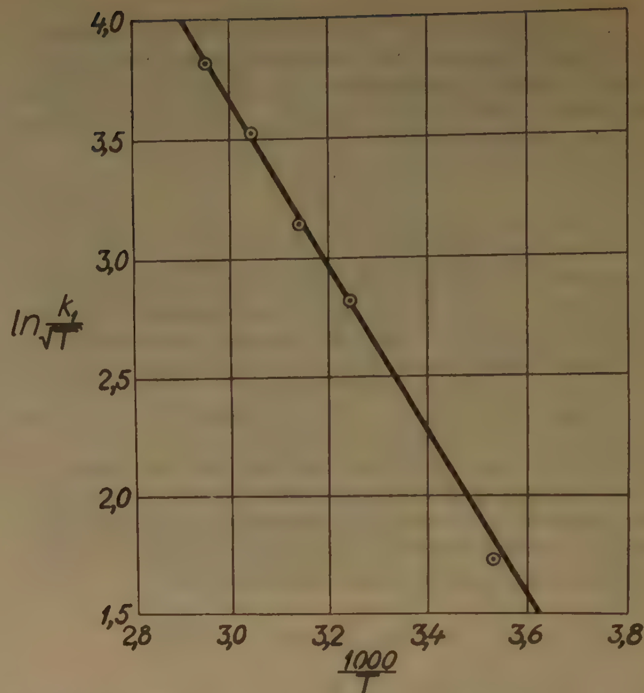


Fig. 17. — $ln \frac{k_1}{\sqrt{T}} = f\left(\frac{1}{T}\right)$ pour l'aluminium dans HCl.

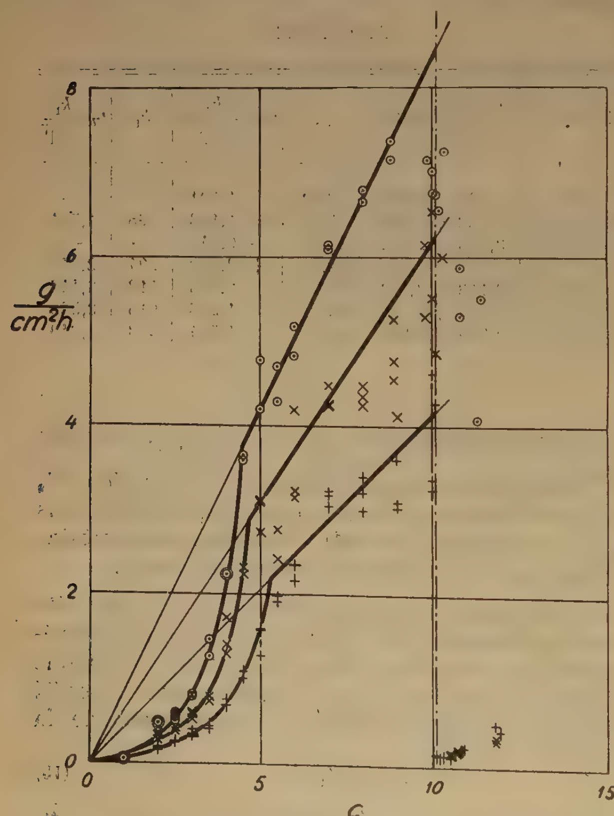


Fig. 16. — $v = f(c)$ pour l'aluminium dans HCl à 45° (+), 55° (×) et 65° (⊙).

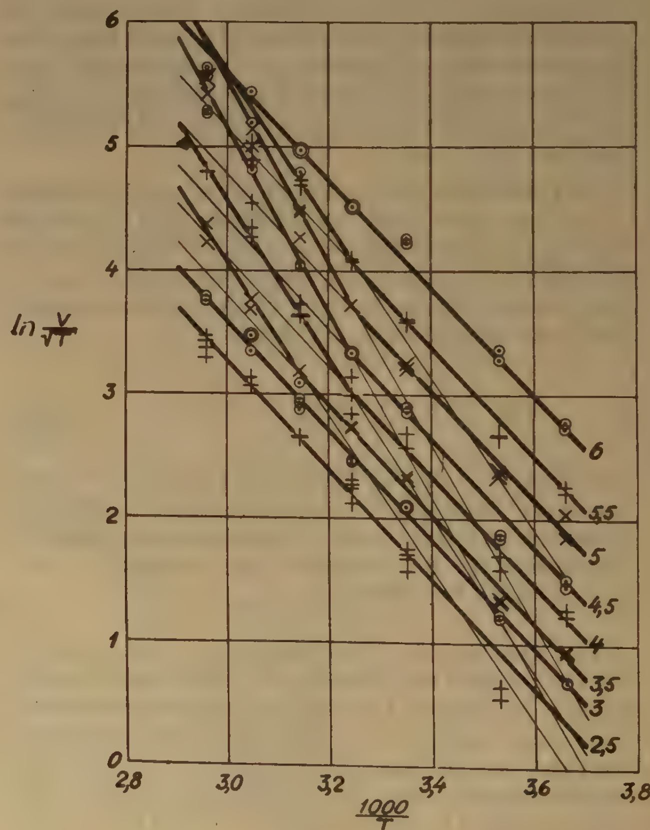


Fig. 18. — $ln \frac{v}{\sqrt{T}} = f\left(\frac{1}{T}\right)$ pour l'aluminium dans HCl à des concentrations différentes.

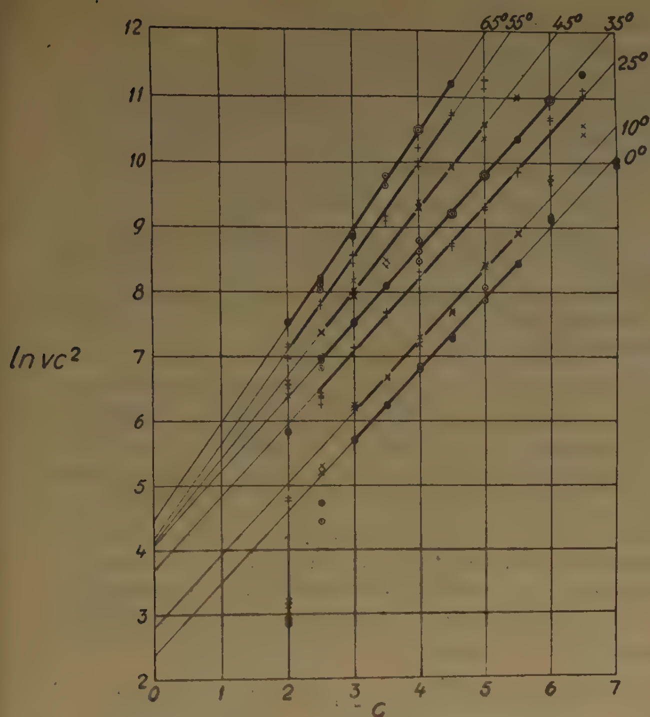


Fig. 19. — $ln\ vc^2 = f(c)$ pour l'aluminium dans HCl à des températures différentes.

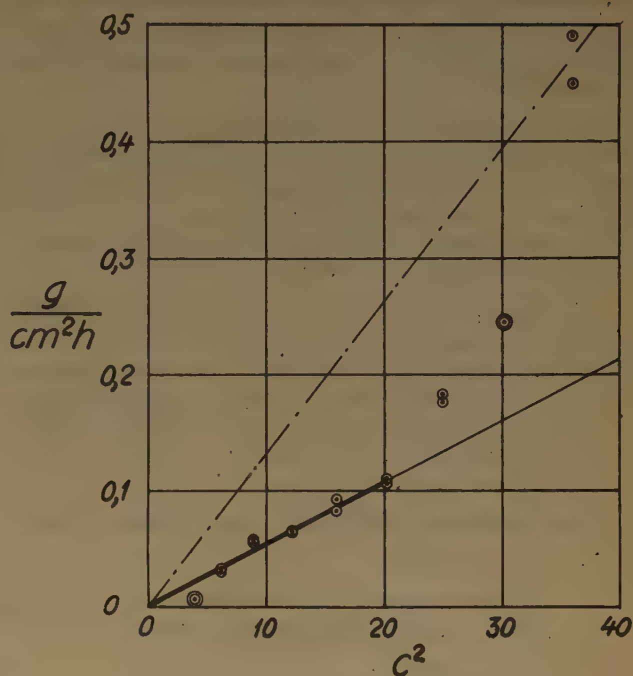


Fig. 21. — $v = f(c^2)$ pour l'aluminium dans HCl à 10°.

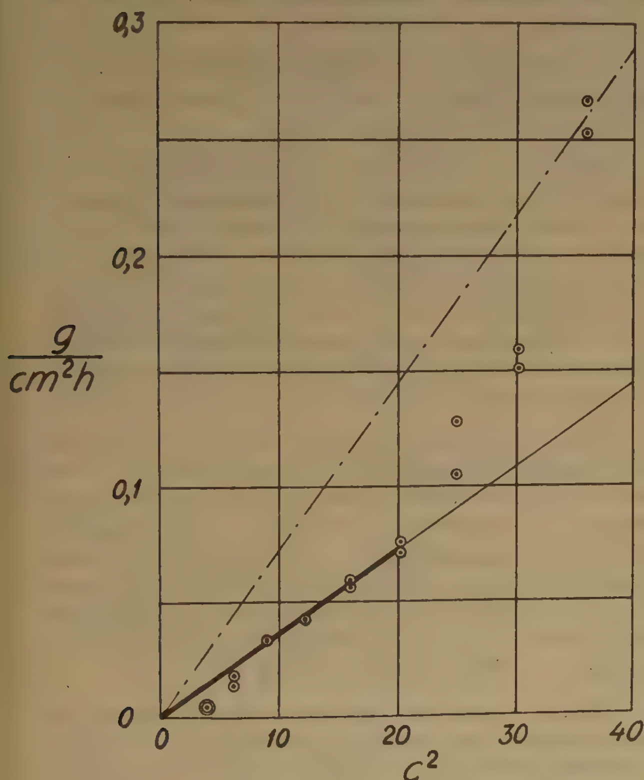


Fig. 20. — $v = f(c^2)$ pour l'aluminium dans HCl à 0°.

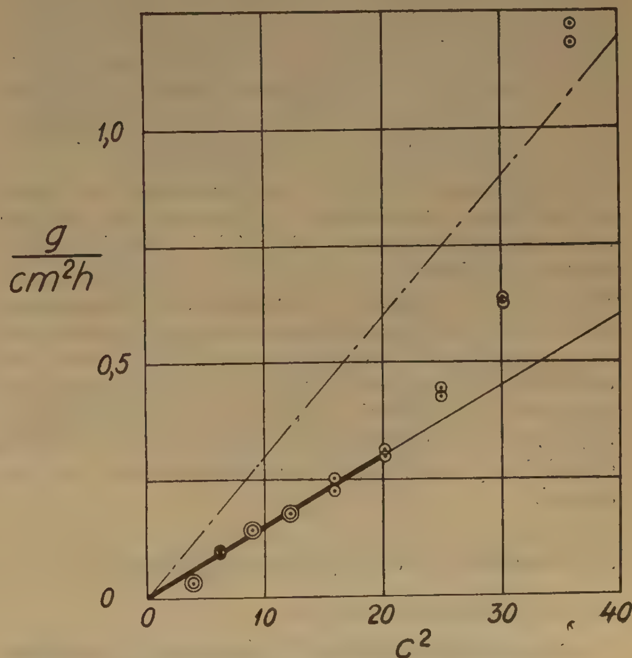


Fig. 22. — $v = f(c^2)$ pour l'aluminium dans HCl à 25°.

De la constance de E_2, il faut conclure que le processus est le même dans le domaine entier de E_2, c'est-à-dire que v est proportionnel à c^2. La valeur de la constante de proportionnalité augmente continuellement de k_2 à 2 k_2.

A des températures plus élevées, $E = E_3 \neq E_2$, ce qui indique un autre processus. Le rapport entre E_3 et E_2 semble indiquer que v est proportionnel à c^3 dans ce domaine. Mais les courbes de $v = f(c^3)$ ne sont pas linéaires. Alors, la dépendance de v avec T semble contradictoire avec celle de c.

Nous supposons, bien que les résultats ne soient pas tout à fait concluants, que E_3 n'est pas une véritable énergie d'activation et que v est proportionnelle à c^2 dans toute la région A. L'accroissement de v au-dessus de (14) et au-dessus de la droite correspondante à E_2 est dû à un accroissement de la surface effective avec c et avec T.

Nous pouvons donc résumer les résultats ainsi :

A. $2 \leqq c \leqq 6$ N :

$$\begin{cases} v = k_2c^2 \text{ à des concentrations faibles} \\ v = 2\ k_2c^2 \text{ à des concentrations fortes} \end{cases} \quad (16)$$

B. $6 < c \leqq 10$ N :

$$v = k_1c \text{ à des températures élevées} \quad (17)$$

A des températures et des concentrations intermédiaires, v prend des valeurs intermédiaires.

Examinons maintenant la région C. Dans cette région, rien de quantitatif ne peut être précisé sur la relation entre v et c. A c = 10,1 N (25°, 35°, 45°, 55°), v tombe brusquement de sa valeur élevée dans la région B d'un facteur de 10-100, puis il croît rapidement avec c. Le résultat essentiel est que cette chute subite se produit à une concentration qui est indépendante de la température.

Le résultat des recherches précédentes, c'est-à-dire que la vitesse de dissolution dépend de la quantité d'aluminium dissoute, a été vérifié dans le cas de 99,99 % Al. Dans le cas de 99,3 % Al, cependant, la vitesse est indépendante de la quantité d'aluminium dissoute. C'est démontré par le fait que la vitesse est indépendante du temps d'immersion. De plus, des expériences faites après avoir dissous des quantités différentes d'aluminium avant l'introduction de l'éprouvette ont donné la même vitesse que dans le cas où il n'y avait pas d'aluminium dans la solution d'essai.

5. Interprétation des résultats expérimentaux.

A. *Considérations générales.*

Les aspects généraux de la cinétique des réactions des métaux dans des solutions d'acides ont été discutées dans une communication précédente [6]. Comme les vitesses de dissolution du fer et de l'aluminium dans l'acide chlorhydrique ne sont pas sensiblement influencées par l'agitation, nous pouvons conclure que le processus qui commande la vitesse est l'un des processus suivants :

1. Adsorption des corps réagissants.

2. Dissolution d'un sel formé sur la surface du métal.

3. Elimination de l'hydrogène adsorbé de la surface du métal.

Comme le fer et l'aluminium déplacent l'hydrogène, il se forme dans le processus de dissolution de l'hydrogène, qui est adsorbé sur la surface du métal. Cet hydrogène adsorbé peut s'éliminer de lui-même par formation des molécules H_2, qui échappent de la surface en bulles d'hydrogène gazeux, ou par diffusion dans le métal. Ce processus est très lent. Il est probable que c'est le processus qui détermine la vitesse de dissolution du fer dans l'acide sulfurique complètement ionisé.

Il est caractérisé par les propriétés suivantes :

1. La vitesse de dissolution est petite, de l'ordre de 0,1 mg/cm²/h.

2. La vitesse de dissolution est indépendante de la concentration de l'acide.

3. La courbe de la quantité du métal dissous en fonction du temps d'immersion est parabolique, du type représenté sur la figure 1.

Quand le fer se dissout dans l'acide nitrique [7], on ne trouve plus aucune de ces propriétés. Dans ce cas, il faut admettre que l'hydrogène adsorbé est éliminé par réaction avec l'acide nitrique de la solution, c'est-à-dire qu'il n'est pas nécessaire que les molécules HNO_3 ou les ions NO_3^- soient adsorbés sur la surface pour réagir avec l'hydrogène adsorbé. De plus, dans ce cas, la vitesse est indépendante de la teneur du fer en impuretés.

Quand le fer pur ou l'aluminium pur se dissout dans l'acide chlorhydrique, quelques-uns de ces caractères sont décelés. Mais quand les métaux sont impurs, on n'en décèle plus aucun. Nous sommes alors conduits à supposer que l'hydrogène adsorbé est éliminé par une réaction avec l'acide de la solution, cette réaction étant facilitée par les impuretés dans le métal et plus rapidement que le processus qui régit la vitesse de dissolution.

La vitesse d'une réaction est proportionnelle à la concentration d'un réactif, qui favorise la réaction et inversement proportionnelle à la concentration d'un réactif qui s'oppose à la réaction.

Les facteurs $\frac{(mc)^2}{c}$ et c^2 dans les formules empiriques (9) et (14) pour le fer et l'aluminium, respectivement, indiquent que la dissolution des sels formés sur la surface du métal est le processus qui règle la vitesse de dissolution dans les deux cas. Il est difficile à définir la nature de ces sels. Ils ne forment pas de couches épaisses cristallines. Ils peuvent être des molécules de sels du métal, adsorbées sur la surface du métal ou, ce qui semble plus probable, simplement des radicaux Cl ou OH chemisorbés sur la surface. Nous admettrons que le métal se dissout par réaction entre le sel ainsi défini et les molécules d'acide ou d'eau dans la solution, c'est-à-dire qu'il n'est pas nécessaire que l'acide ou l'eau soit adsorbé sur la surface pour réagir avec le sel.

Dans le cas du fer, le facteur $\frac{(mc)_2}{c}$, dans la formule empirique (9), indique que le processus qui règle la vitesse de dissolution est l'hydrolyse de $FeCl_2$ selon les formules :



$$\left\{\begin{array}{llll} \text{I} & FeCl_2 + H_2O & \rightarrow & FeClOH + H + Cl \\ \text{II} & FeClOH + H_2O & \rightarrow & Fe(OH)_2 + H + Cl \\ \text{III} & FeClOH + HCl & \rightarrow & FeCl_2 + H + OH \end{array}\right. \quad (18)$$

le $Fe(OH)_2$ formé se dissolvant rapidement dans l'acide. En désignant par k_1, k_2 et k_3 les diverses constantes de vitesse et par les formules entre crochets les concentrations dans l'état adsorbé, nous avons :

$$\frac{d}{dt}[FeClOH] = kmc\,[FeCl_2] - k_2mc\,[FeClOH] - k_3c\,[FeClOH] \quad (19)$$

$$\frac{d}{dt}[Fe(OH)_2] = k_2mc\,[FeClOH] - v \quad (20)$$

lorsque v est la vitesse de dissolution du $Fe(OH)_2$ dans l'acide. Alors, à équilibre :

$$v = \frac{k_1\,k_2(mc)^2}{k_2mc + k_3c}[FeCl_2] \quad (21)$$

Admettant que :

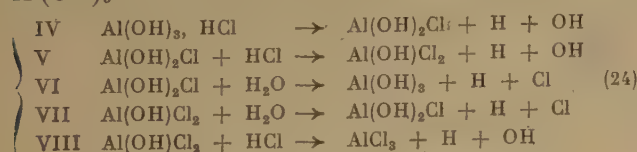
$$k_3c \gg k_2mc \quad (22)$$

nous trouvons, en effet, que :

$$v = \frac{k_1\,k_2}{k_3}\,\frac{(mc)^2}{c}[FeCl_2] \quad (23)$$

c'est-à-dire que v contient le facteur $\frac{(mc)_2}{c}$ trouvé empiriquement.

De même, dans le cas de l'aluminium, les facteurs empiriques c, c^2 et c^3 indiquent la dissolution de $Al(OH)_3$ selon les formules :



$$\left\{\begin{array}{llll} \text{IV} & Al(OH)_3,\ HCl & \rightarrow & Al(OH)_2Cl + H + OH \\ \text{V} & Al(OH)_2Cl + HCl & \rightarrow & Al(OH)Cl_2 + H + OH \\ \text{VI} & Al(OH)_2Cl + H_2O & \rightarrow & Al(OH)_3 + H + Cl \\ \text{VII} & Al(OH)Cl_2 + H_2O & \rightarrow & Al(OH)_2Cl + H + Cl \\ \text{VIII} & Al(OH)Cl_2 + HCl & \rightarrow & AlCl_3 + H + OH \end{array}\right. \quad (24)$$

Alors, à l'équilibre :

$$v = \frac{k_4\,k_5\,k_8\,c^3}{(k_1\,mc + k_8\,c)\left(k_5\,c + k_6\,mc - \frac{k_5\,k_7\,cmc}{k_1\,mc + k_8\,c}\right)}[Al(OH)_3] \quad (25)$$

Les cas suivants sont possibles :

$$k_7\,mc \geq k_8\,c \quad (26)$$

$$k_7\,mc \leq k_8\,c \quad (27)$$

$$k_5\,c \geq k_6\,mc \quad (28)$$

$$k_5\,c \leq k_6\,mc \quad (29)$$

Le cas (26) donne :

$$v = \frac{k_4\,k_5\,k_8\,c^3}{k_6\,k_7\,(mc)^2}[Al(OH)_3] \quad (30)$$

et le cas (27) :

$$v = \frac{k_4\,k_5\,c^2}{k_5\,c + k_6\,mc}[Al(OH)_3] \quad (31)$$

Si (28) est valable, nous avons :

$$v = k_4\,c\,[Al(OH)_3] \quad (32)$$

et si (29) est valable :

$$v = \frac{k_4\,k_5\,c^2}{k_6\,mc}[Al(OH)_3] \quad (33)$$

Nous trouvons donc que v peut être proportionnel à c, c^2 ou c^3 selon les valeurs relatives des constantes et des concentrations c et mc.

Aux concentrations au-dessus de 9 N, l'acide est incomplètement ionisé. Dans ce domaine, il faut distinguer entre molécules HCl ionisées et non ionisées. Les molécules HCl non ionisées, par exemple sous la forme de gaz HCl sec, ne réagissent avec l'aluminium qu'en présence d'hydrogène [8]. On peut donc s'attendre à un effet passivant des molécules HCl non ionisées sur l'aluminium à des concentrations suffisamment élevées. Le fer, cependant, réagit avec le gaz HCl sec même en absence d'hydrogène [8]. Alors, on ne peut s'attendre à aucun effet passivant sur le fer des molécules HCl non ionisées, mais seulement à une vitesse de réaction différente des molécules HCl non ionisées plus petite que celle des molécules HCl ionisées.

Le premier stade du mécanisme de dissolution est l'adsorption des réactifs, à savoir de HCl et de H_2O, sur la surface du métal.



$$\text{IX} \quad H_2O_{sol.} \rightarrow H_2O_{ads.} \quad (34)$$



$$\text{X} \quad HCl_{sol.} \rightarrow HCl_{ads.} \quad (35)$$

Dans l'état adsorbé ces molécules se décomposent rapidement selon les formules :



$$H_2O_{ads.} \rightarrow OH_{ads.} + H_{ads.} \quad (36)$$



$$HCl_{ads.} \rightarrow Cl_{ads.} + H_{ads.} \quad (37)$$

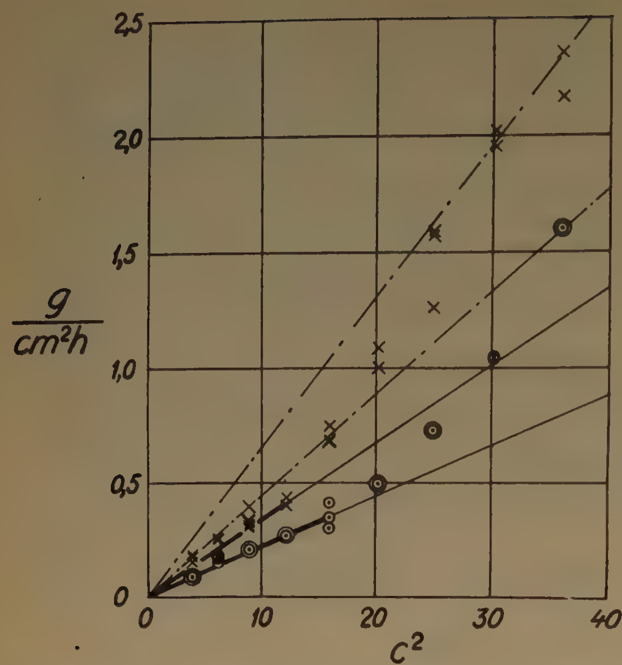


Fig. 23. — $v = f(c^2)$ pour l'aluminium dans HCl à 35° (⊙) et à 45° (×).

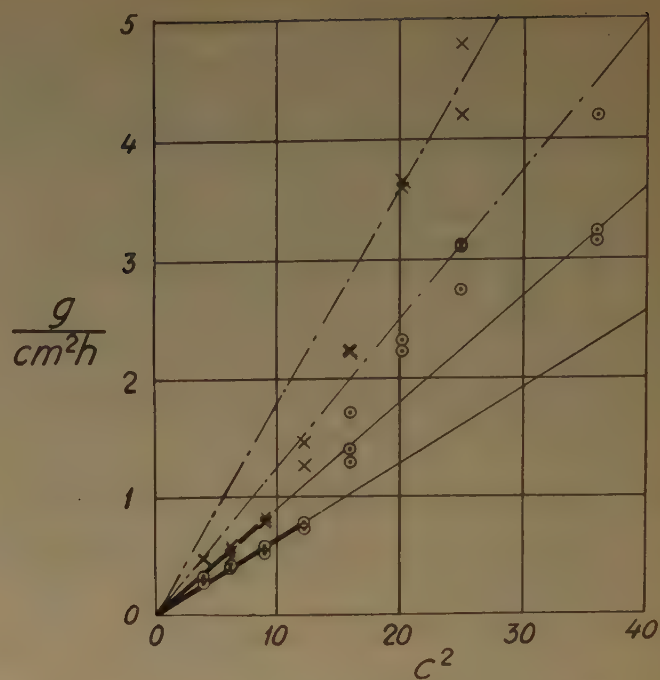


Fig. 24. — $v = f(c^2)$ pour l'aluminium dans HCl à 55° (⊙) et à 65° (×).

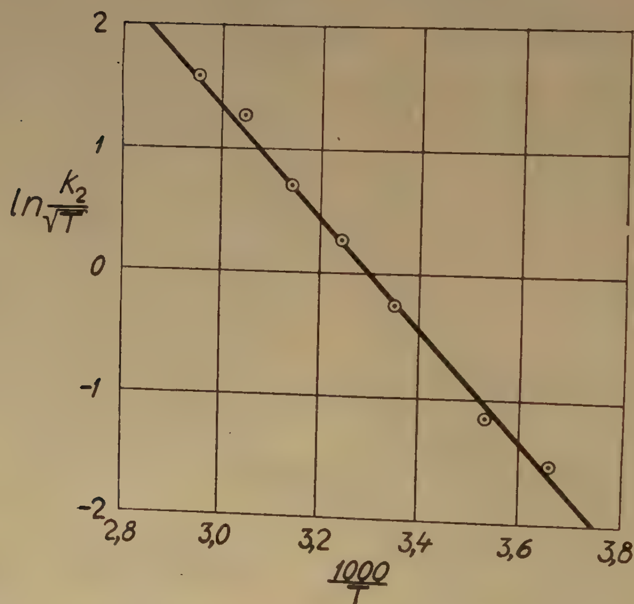


Fig. 25. — $ln \frac{k_2}{\sqrt{T}} = f\left(\frac{1}{T}\right)$ pour l'aluminium dans HCl.

Le métal réagit avec les atomes et les radicaux adsorbés et donne $Fe(OH)_2$ et $AlCl_3$, qui se dissolvent rapidement, et $FeCl_2$ et $Al(OH)_3$, qui sont lentement dissous par la solution. Alors, la surface du métal se recouvre de plus en plus de $FeCl_2$ et d'$Al(OH)_3$, respectivement, qui se dissolvent relativement lentement. Les mécanismes par lesquels se dissolvent $FeCl_2$ et $Al(OH)_3$ sont donnés par (18) et (24).

Evidemment, les vitesses de dissolution de ces sels ne peuvent pas dépasser les vitesses avec lesquelles ils se forment. Pour la formation des sels nous avons deux possibilités :

1. Quand le métal se dissout selon (18) ou (24), il amène avec lui les radicaux OH et Cl dans la solution. Pour former plus de sel, il faut donc que de nouveaux radicaux OH et Cl soient adsorbés selon (35) et (37) ou (34) et (36), respectivement. Dans ce cas la vitesse de formation du sel est égale à la vitesse d'adsorption.

2. Quand le métal se dissout selon (18) ou (24), les atomes ou les ions du métal entrent seuls dans la solution, tandis que les radicaux OH ou Cl remplacés par les réactions (18) et (24) restent sur la surface du métal dans l'état adsorbé. Dans ce cas la vitesse de formation du sel est égale à la vitesse de dissolution du métal.

Comme les radicaux OH et Cl réagissent selon (18) et (24) dans l'état adsorbé, il semble évident qu'ils restent adsorbés après les réactions, comme dans le deuxième cas ci-dessus. De plus, si nous calculons la vitesse d'adsorption des trois molécules d'H_2O nécessaires pour former une molécule de $Al(OH)_3$ de la formule :

$$v = \frac{1}{3}\sqrt{\frac{RT}{2\pi M}}\; mc(1 - \theta)\, e^{-\frac{E}{RT}} \qquad (38)$$

où $(1 - \theta)$ est la surface libre et E est l'énergie d'activation égale à la chaleur d'évaporation de l'eau, $E = 10{,}54$ kcal/mol., nous trouvons une vitesse d'adsorption qui est inférieure de plus de dix fois à la vitesse de dissolution de l'aluminium. Pour ces raisons, il faut admettre que les H, Cl et OH libérés dans les réactions (18) et (24) restent adsorbés sur la surface.

Ce mécanisme semble offrir une explication du phénomène du « pitting » des métaux tels que l'acier inoxydable dans des solutions de chlorures. Une fois que $FeCl_2$ a été formé, le Cl reste sur la surface et ne peut déplacer aucune quantité de fer sans être consommé par ce processus.

Comme $H_{ads.}$ n'est pas fourni seulement par les processus (36) et (37), mais aussi par (18) et (24), il faut trouver un processus rapide par lequel $H_{ads.}$ est éliminé. Nous avons déjà signalé que ce processus doit être une réaction entre $H_{ads.}$ et $HCl_{sol.}$:



$$\text{XII} \quad H_{ads.} + HCl_{sol.} \rightarrow H_{2\,sol.} + Cl_{ads.} \qquad (39)$$

Cette formule implique que $H_{ads.}$ est remplacé par $Cl_{ads.}$ En combinant (35), (37) et (39), nous trouvons donc que chaque molécule HCl adsorbée et décomposée selon (37) donne 2 $Cl_{ads.}$ De plus, en combinant (18) et (39), nous trouvons que la formation de $Cl_{ads.}$ peut, en effet, se faire indépendamment de l'adsorption de HCl et beaucoup plus vite que celle-ci.

Nous pouvons admettre que, sur l'aluminium au moins, ce ne sont que les molécules HCl ionisées qui soient effectives dans (39). Mais, comme l'aluminium réagit avec des molécules HCl non ionisées en présence de l'hydrogène, cette hypothèse implique, que HCl non ionisé réagisse avec $H_{ads.}$ dans l'état adsorbé. Alors.



$$\text{XII} \quad H_{ads.} + HCl_{ads.} \rightarrow H_{2\,sol.} + Cl_{ads.} \qquad (40)$$

Comme HCl non ionisé ne réagit avec l'aluminium qu'en présence de l'hydrogène, à savoir par la réaction (40), on peut s'attendre à ce que l'aluminium devienne passif, si sa surface est complètement couverte de molécules HCl non ionisées adsorbées. En combinant (35), (37), (39) et (40) et en admettant que (37) est infiniment rapide [6], nous trouvons les équations de vitesse suivantes :

$$\left\{\begin{aligned} \frac{d[H]}{dt} &= k_{10}\, c\, \alpha\, (1 - \theta) - k_{11}\, c\, \alpha\, [H] - k_{12}\, [H]\, [HCl] \\ \frac{d\,[HCl]}{dt} &= k_{10}\, c(1 - \theta)(1 - \alpha) - k_{12}\, [H]\, [HCl] \end{aligned}\right. \qquad (41)$$

A l'équilibre nous obtenons donc, après élimination de [H] :

$$[HCl] = \frac{k_{11}}{k_{12}}\, c\, \frac{\alpha\,(1 - \alpha)}{2\alpha - 1} \qquad (42)$$

Le rapport entre k_{11} et k_{12} est égal à celui qui existe entre les vitesses moyennes dans une hémisphère et dans un plan, à savoir :

$$\frac{k_{11}}{k_{12}} = \frac{\pi}{2} \qquad (43)$$

en admettant que l'énergie d'activation soit la même pour les deux processus (39) et (40).

Le recouvrement complet de molécules HCl non ionisées adsorbées, $[HCl] = 1$, arrive quand :

$$c\, \frac{\alpha\,(1 - \alpha)}{2\,\alpha - 1} = \frac{2}{\pi} = 1{,}57 \qquad (44)$$

Avec $\alpha = \dfrac{m}{5}$ d'après (3) nous avons :

$$c = 10{,}0; \quad m = 4{,}40; \quad \alpha = 0{,}880\,; \quad c\, \frac{\alpha\,(1 - \alpha)}{2\,\alpha - 1} = 1{,}39$$

$$c = 10{,}2\,; \quad m = 4{,}29\,; \quad \alpha = 0{,}858\,; \quad c\, \frac{\alpha\,(1 - \alpha)}{2\,\alpha - 1} = 1{,}76$$

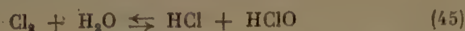
Alors (44) est satisfait avec $c = 10{,}1$ N, en complète concordance avec l'observation.

Evidemment, le $H_{ads.}$ formé par (24) n'influence pas la formule (44), parce que les réactions (24) n'ont pas lieu quand $[HCl] = 1$.

Alors, le $H_{ads.}$ formé par (24) peut être négligé dans les équations de vitesses (41).

B. *Réactions particulières au fer.*

Le fait que la vitesse de dissolution du fer s'approche graduellement d'un état stationnaire (fig. 5) indique qu'un équilibre entre la surface du métal et la solution s'établit graduellement. Nous admettrons que cet équilibre est :



$$Cl_2 + H_2O \rightleftarrows HCl + HClO \qquad (45)$$

La constante d'équilibre est :

$$K = \frac{(HCl)(HClO)}{(Cl_2)(H_2O)} \qquad (46)$$

les parenthèses rondes désignant des concentrations dans la solution. Jakowkin [9] a déterminé la constante d'équilibre dans l'eau $(H_2O) = 55{,}5$ mol./litre, et trouvé $K_{15^\circ}(H_2O) = 3{,}23 \times 10^{-4}$ et $K_{25^\circ}(H_2O) = 4{,}65 \times 10^{-4}$. Nous admettrons que la même constante est valable à des concentrations fortes de HCl. Comme les concentrations de HCl et de H_2O ne sont pas sensiblement influencées par les réactions, nous pouvons employer (46) sous la forme :

$$K = \frac{1}{m} \frac{(HClO)}{(Cl_2)} \qquad (47)$$

A 21°, la valeur de K est :

$$K_{21^\circ} = \frac{4}{55{,}5} \cdot 10^{-4} \qquad (48)$$

Pour qu'une molécule diatomique soit adsorbée et ensuite dissociée, il faut que deux places d'adsorption voisines soient disponibles. Alors, quand le recouvrement θ arrive à une certaine valeur limite, $0{,}5 \leq \theta \leq 1$, qui peut dépendre de la température, l'adsorption avec dissociation ne se produit plus. Mais ce raisonnement ne s'applique pas dans le cas où θ n'augmente pas avec l'adsorption. Ainsi, si après l'adsorption d'une molécule HCl, le $Cl_{ads.}$ est éliminé, l'adsorption de $HCl_{sol.}$ peut bien arriver à une valeur de θ où l'adsorption de $H_2O_{sol.}$ cesse. Le $H_{ads.}$ formé par ce processus est éliminé rapidement par (39). Alors, $Cl_{ads.}$ est formé par paires et à la vitesse $2\,k_{10}\,c\alpha(1-\theta)$. Nous admettrons que, à l'équilibre, θ et Cl étant constants, les deux Cl_{ads} formés se combinent et se désorbent en Cl_2. Alors :

$$\frac{d(Cl_2)}{dt} = k_{10}\,c\,\alpha\,(1-\theta) \qquad (49)$$

Simultanément, $HClO_{sol.}$ est formé par la réaction :



$$\text{XIII} \quad 2\,Cl_{ads.} + H_2O_{sol.} \rightarrow HCl_{sol.} + HClO_{sol.} \qquad (50)$$

Cette réaction ne se produit qu'à la limite de la surface libre. Sur la surface recouverte, elle est remplacée par (18). Alors :

$$\frac{d(HClO)}{dt} = k_{13}\,mc\,[Cl]^2\,(1-\theta) \qquad (51)$$

A l'équilibre avec la solution, nous tirons de (47), (49) et (51) :

$$k_{10}\,c\,\alpha\,(1-\theta)\,Km = k_{13}\,mc\,[Cl]^2\,(1-\theta) \qquad (52)$$

et :

$$[Cl] = \sqrt{\frac{k_{10}\,\alpha\,K}{k_{13}}} \qquad (53)$$

La réaction (50) exige évidemment qu'une partie du $Cl_{ads.}$ formé par adsorption de $HCl_{sol.}$ soit retenue en Cl_{ads} et non désorbé en Cl_2. Mais comme Km est petit, cette correction est négligeable.

Nous avons déjà fait observer que le $FeCl_2$ sur la surface est, en réalité, du $Cl_{ads.}$ chemisorbé sur la surface. Alors, nous pouvons mettre dans (23) :

$$[FeCl_2] = 2\,[Cl] \qquad (54)$$

Avec (54) et (53) dans (23) nous obtenons donc :

$$v = 2\,\frac{k_1\,k_2}{k_3}\,\frac{(mc)^2}{c}\,\sqrt{\frac{k_{10}\,\alpha\,K}{k_{13}}} \qquad (55)$$

Pour les constantes de vitesse nous utilisons des expressions de la forme générale :

$$k_n = \sqrt{\frac{RT}{2\pi M}}\;e^{-\frac{E_n}{RT}} \qquad (56)$$

Pour la constante d'équilibre K, nous écrivons:

$$K = K_0\,e^{-\frac{E_K}{RT}} \qquad (57)$$

Avec (55), (56) et (57), nous obtenons la formule définitive :

$$v = 2\sqrt{K_0\,\frac{R}{2\,\pi M_{H_2O}}}\;\sqrt[4]{\frac{M_{HCl}}{M_{H_2O}}}\;\frac{(mc)^2}{c}\;\alpha^{\frac{1}{2}}\,T^{\frac{1}{2}}\,e^{-\frac{\frac{1}{2}E_{HCl}+\Delta E}{RT}} \qquad (58)$$

où :

$$\Delta E = E_1 + E_2 - E_3 + \tfrac{1}{2}E_K - E_{13} \qquad (59)$$

$$E_{10} = E_{HCl} \qquad (60)$$

et M_{H_2O} et M_{HCl} représentent la masse de la molécule H_2O et celle de la molécule HCl, respectivement.

Avec l'énergie d'activation expérimentale (10) et la valeur de K de (48), nous obtenons de (58) à 21°, $c = 5$ N, $m = 10$:

$$v = 2{,}96 \text{ mg./cm}^2\text{h.} \qquad (61)$$

De la courbe expérimentale, nous tirons $v = 3{,}20$ mg./-cm²h. La concordance entre les valeurs calculées et observées est donc presque parfaite.

La signification physique de la formule empirique (9) est donc que la vitesse de dissolution du fer est égale à la vitesse de l'hydrolyse de $FeCl_2$, la partie de la surface recouverte par $FeCl_2$ étant déterminée par un équilibre entre des réactions sur la surface du métal et dans la solution et proportionnelle à la racine carrée de la vitesse d'adsorption des molécules HCl ionisées.

Comme la valeur de $\frac{vc}{(mc)^2}$ varie dans les proportions de 10^3 dans le domaine $3 \leq c \leq 13$ N, la partie de la surface recouverte de $FeCl_2$ doit varier aussi dans les mêmes proportions dans ce domaine. Si le recouvrement est complet à $c = 13$ N, il n'est que 10^{-3} à $c = 3$ N. Il faut donc que le reste de la surface soit recouverte d'autre chose, sinon $FeCl_2$ se dissoudrait par formation de $Fe(OH)_2$ avec l'eau adsorbée. Pour une théorie complète de la cinétique des réactions, il faudrait une discussion du mécanisme de cette adsorption inhibitrice. Cependant, par suite du manque d'observations permettant de contrôler les hypothèses faites à ce sujet, nous préférons ne pas discuter ce problème.

A des concentrations faibles, au-dessous du domaine discuté jusqu'ici, nous avons trouvé que k' est à peu près égal au coefficient de c dans la formule (2) pour E_{HCl}. Ainsi, à des températures élevées, le domaine des hautes concentrations est étendu aux concentrations plus faibles. Mais la formule (2) n'est valable que dans le domaine $c \geq 3$ N. L'écart de (2) est montré sur la figure 4. On ne peut dire si cet écart est un écart réel ou s'il est dû à des erreurs expérimentales. Si (2) était valable aux basses concentrations, nous pourrions conclure que v est proportionnel à la vitesse d'adsorption de HCl. La précision des résultats ne nous permet pas de décider si les deux vitesses sont égales.

Par suite de l'inexactitude des mesures de la vitesse de dissolution et de la valeur insuffisante des mesures de tension de vapeur, d'où découle la détermination de E_{HCl}, nous manquons de moyens de discussion sur la cinétique dans ce domaine.

C. *Réactions particulières à l'aluminium.*

Nous avons déjà fait observer que la précision et la reproductibilité des mesures faites sur l'aluminium ne peuvent pas satisfaire aux exigences de la complexité du phénomène. Du point de vue de la précision expérimentale, c'est-à-dire de la précision des mesures de la vitesse, du temps, de la température et de la reproductibilité des conditions expérimentales, il n'y a aucune différence entre les résultats sur l'aluminium et ceux sur le fer. C'est démontré par la reproductibilité des résultats dans certains domaines de concentration et de température, à savoir $2 \leq c \leq 6$ N à toutes températures et $4{,}5 \leq c \leq 10$ N à 65°. La dispersion des résultats est donc due au phénomène lui-même. Par exemple, dans le domaine $6 < c < 10$ N, l'éprouvette semble suivre indifféremment la courbe établie pour $c < 6$ N ou celle établie pour $c > 6$ N. Le résultat est que les vitesses observées tombent n'importe où entre ces deux courbes. Pourtant, la vitesse dans chaque expérience est indépendante du temps.

A cause de cette dispersion du phénomène lui-même, il faut choisir une concentration et une température telles qu'un cas bien défini soit réalisé. Par exemple, la relation linéaire entre v et c n'est démontrée indubitablement qu'à 65°.

Dans de telles circonstances, il faut évidemment, à un certain degré au moins, limiter l'interprétation à une discussion des diverses possibilités. Cependant, il y a quelques faits définitifs qui doivent permettre des interprétations également définitives :

1. v est proportionnel à c^2 dans le domaine A.

2. v est proportionnel à c dans le domaine B à hautes températures.

3. La chute subite de v à 10,1 n.

Dans le domaine A, les réactions (24) conduisent à la formule (33), qui contient le facteur c^2. Nous admettons que la surface est complètement recouverte de $Al(OH)_3$ et nous mettons dans (33) :

$$[Al(OH)_3] = 3 \qquad (62)$$

Pour les constantes de vitesse, nous prenons encore des expressions du type (56) et obtenons ainsi de (33) et (62) :

$$v = 3\sqrt{\frac{R}{2\pi}}\,\frac{\sqrt{M_{H_2O}}}{M_{HCl}}\,\frac{c^2}{mc}\,T^{\frac{1}{2}}\,e^{-\frac{\Delta E}{RT}} \qquad (63)$$

avec :

$$\Delta E = E_4 + E_5 - E_6 \qquad (64)$$

La valeur expérimentale de ΔE est $\Delta E = 8{,}74$ kcal./mol. Cela posé, (63) donne à 25°, $c = 5$ N :

$$v = 0{,}42 \text{ g./cm}^2\text{h.} \qquad (65)$$

Les valeurs expérimentales sont 0,43 et 0,45 g/.cm²h. La concordance est donc parfaite.

Dans le domaine B nous essayons (32) et obtenons :

$$v = 3\sqrt{\frac{R}{2\pi\, M_{HCl}}}\; c\; T^{1/2}\, e^{-\frac{E_4}{RT}} \qquad (66)$$

La valeur expérimentale de E_4 est $E_4 = 6{,}87$ kcal./-mol. Cela dans (66) donne à $c = 9$ N et 65° :

$$v = 1.080 \text{ g./cm}^2\text{h.} \qquad (67)$$

La valeur expérimentale est $v = 7{,}5$ g./cm²h. Alors, puisque (32) n'est pas valable du tout, il n'est pas permis de supposer que la surface soit complètement recouverte de $Al(OH)_3$. Il faut donc chercher un processus tout à fait différent.

En comparant les deux domaines A et B″ il faut conclure que la vitesse de dissolution de $Al(OH)_3$ est beaucoup plus grande, dans le domaine B, que la vitesse avec laquelle l'aluminium entre en solution. Alors, la formation de $Al(OH)_3$ peut être le processus qui commande la vitesse. Ce processus est opposé. L'hydrogène adsorbé s'oppose à ce processus si la vitesse de (39) n'est pas infinie. Nous avons déjà admis que cette vitesse était finie, en considérant la chute de la vitesse de dissolution à $c = 10{,}1$ N.

La vitesse de la réaction (39) est :

$$v = \frac{1}{3}\sqrt{\frac{R}{2\pi M_{HCl}}}\, c\, T^{\frac{1}{2}} [H] e^{-\frac{E_{11}}{RT}} \qquad (68)$$

Cette formule diffère de (66) par un facteur de $\frac{1}{9}$ [H]. Pour l'énergie d'activation, il faut encore prendre la valeur expérimentale $E_{11} = 6{,}87$ kcal./mol. Alors, avec $[H] = 1$ nous obtenons de (68) :

$$v = 120 \text{ g./cm}^2\text{h.} \qquad (69)$$

ce qui indique que :

$$[H] = 0{,}0625 \qquad (70)$$

Nous retrouvons ici le même problème que dans le cas du fer : comme 6 % seulement de la surface est recouvert de H_{ads} il faut que le reste de la surface soit recouvert d'autre chose.

Pour attaquer ce problème il nous faudrait considérer diverses réactions, telles que celles entre OH_{ads} et HCl_{sol}. la distribution et les combinaisons de OH_{ads}. Cl_{ads}. et H_{ads}. et le nombre de places d'adsorption libres voisines, exigé par les diverses réactions. De telles considérations nous conduiraient à des spéculations sans base expérimentale et dont les conclusions ne pourraient être contrôlées en les comparant avec les résultats obtenus. Alors nous préférons, comme hypothèse, admettre que le processus qui détermine la vitesse dans le domaine B soit l'enlèvement de l'hydrogène adsorbé, et renoncer à expliquer les détails de ce processus.

Ce travail a été fait dans le Laboratoire de Recherche d'Avesta Jernverks AB, Suède. Que la Direction d'Avesta Jernverks AB trouve ici mes remerciements pour m'avoir autorisé à publier ce mémoire. Je tiens à remercier mes assistantes pour avoir fait les expériences avec tant de dextérité, de patience et d'énergie, en particulier Mlles Lilian JOHANSSON et Mona HELLBERG pour avoir conduit l'équipe sur le fer et Mlle Said LAGERHOLM pour avoir conduit l'équipe sur l'aluminium.

BIBLIOGRAPHIE

(1) T. G. OWE BERG. — *Acta Chem. Scand.*
(2) LANDOLT-BORNSTEIN. — *Physik.-chem. Tabellen, Ergbd. 1.* 761, Berlin, 1927.
(3) L. OCHS, J. GUÉRON et M. MAGAT. — *J. Phys. Radium* (1940), **1**, 85.
(4) T. G. OWE BERG. — *J. chim. phys.* (1953), **50**, 247.
(5) J. T. CONROY. — *J. Soc. Chem. Ind.* (1901), **20**, 316.
(6) T. G. OWE BERG. — *J. chim. phys.*
(7) T. G. OWE BERG. — *Z. anorg. allgem. Chem.* (1953), **273**, 101.
(8) *Gmelins Handb. anorg. Chem.*, System-Nr. 6, Berlin, 1927.
(9) A. A. JAKOWKIN. — *Z. physik. Chem.* (1899), **29**, 613.

SUR LA THÉORIE DE LA CONDUCTIVITÉ ÉLECTROLYTIQUE II

par T. G. OWE BERG
Avesta (Suède)

Manuscrit reçu le 9-10-53

SOMMAIRE

Dans une communication précédente, le mécanisme de la conductivité électrolytique a été discuté du point de vue de la cinétique des réactions et en ce qui concerne le processus commandant la vitesse. Dans la présente communication, ce mécanisme est discuté plus en détail, en particulier les processus aux électrodes.

Dans une communication précédente ([1]), nous avons montré que la conductivité électrolytique des solutions aqueuses d'acides est quantitativement expliquée par la superposition de deux mécanismes, l'un de transfert de charge le long des liaisons hydrogène et l'autre d'orientation des liaisons hydrogène dans le champ électrique appliqué, ce dernier processus commandant la vitesse. Dans la présente communication, nous allons discuter ce mécanisme plus en détail. Auparavant, nous ferons une correction à la communication (I).

Dans la formule :

$$\varkappa = A \frac{p}{3h} c \alpha \frac{F'}{F} e^{-\frac{\varepsilon}{RT}} \quad (1)$$

F′ et F représentent les fonctions de partition de l'état activé et de l'état normal, respectivement. Avec des fonctions de partition classiques, nous obtenons dans $\frac{F'}{F}$ un facteur T^{-n}, où n est la perte de nombre de degrés de liberté dans la transition de l'état normal à l'état activé. Quand quatre liaisons hydrogène sont rompues dans l'état activé, nous obtenons un facteur T^{-n} des liaisons hydrogène rompues et un facteur T^{-1} de la perte du degré de liberté appartenant à la coordonnée de réaction. Ce dernier facteur a été omis dans I. Nous trouvons donc $n = 9$ en complète concordance avec la formule empirique.

Le mécanisme discuté dans I ne tient compte ni de l'initiation du transport de charge, ni des processus aux électrodes, parce que ces derniers n'entrent pas dans le processus qui commande la vitesse. Pourtant, ces processus sont intéressants, puisqu'ils sont associés au phénomène de conduction.

Sur la figure 1, nous avons indiqué une molécule HA liée avec des molécules d'eau voisines par liaisons hydrogène, indiquée par des lignes pointillées. Près d'un des atomes H d'une molécule d'eau, il y a une charge négative e, par exemple sur la surface d'un métal qui forme une cathode, c'est-à-dire un émetteur d'électrons. Par suite de la polarisation de l'atome H, le proton est attiré par l'électron. Quand e et H sont assez proche l'un à l'autre, la réaction :

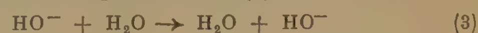


Fig. 1. — La solution dans l'état originaire. ● charge négative *e*. o : atome H. ◯ atome O. atome A. - - - : liaison hydrogène.



$$e + H_2O \rightarrow H_{ads.} + HO^- \quad (2)$$

a lieu, dont le résultat est montré sur la figure 2. L'atome H formé s'adsorbe sur la surface du métal. L'ion HO^- formé attire un proton d'une molécule d'eau voisine le long d'une liaison hydrogène par une réaction correspondant à (2) :



$$HO^- + H_2O \rightarrow H_2O + HO^- \quad (3)$$

dont le résultat est montré sur la figure 3.

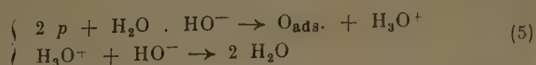
Par un mécanisme en chaîne du type (3), la charge négative est transférée par étapes successives et arrive finalement à l'autre électrode, l'anode, c'est-

à-dire le récepteur d'électrons ou l'émetteur de protons. A l'anode, la réaction correspondant à (2) est :



$$p + HO^- \rightarrow OH_{ads.} \qquad (4)$$

ou :



$$\begin{cases} 2\,p + H_2O\ .\ HO^- \rightarrow O_{ads.} + H_3O^+ \\ H_3O^+ + HO^- \rightarrow 2\ H_2O \end{cases} \qquad (5)$$

Comme aucune charge n'est créée ni détruite dans le système, chaque électron *e* émis à la cathode produit un $H_{ads.}$ sur la surface de la cathode et,



Fig. 2. — La solution après la réaction (2).

par la réaction en chaîne (3), un ion HO^- à l'anode. L'arrivée de *e* par (3) sur la surface de l'anode est indiquée dans (4) et (5) par l'émission d'un proton *p*. De cette façon, deux électrons émis par la cathode produisent deux $H_{ads.}$ sur la cathode et un $O_{ads.}$

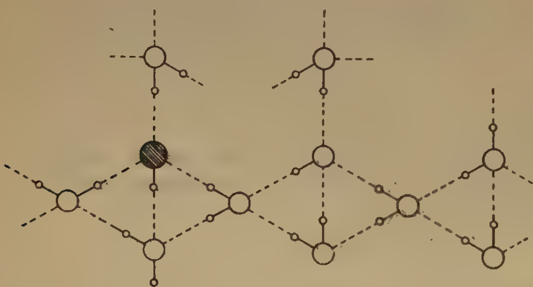


Fig. 3. — La solution après la réaction (3).

sur l'anode. Les $H_{ads.}$ et $O_{ads.}$ se combinent éventuellement et forment des molécules H_2 et O_2 qui, soit s'échappent des surfaces des électrodes en bulles gazeuses, soit réagissent avec les électrodes ou avec la solution.

Il faut observer que le seul transport de matière dans le processus, que nous venons de décrire, est le déplacement des protons ou des atomes d'hydrogène le long de leurs liaisons hydrogène.

Ce mécanisme est celui de la conductivité de l'eau pure, qui est, en effet, très petite. Cela est

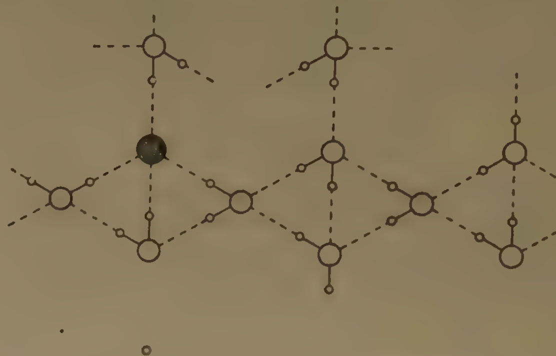


Fig. 4. — La solution après la réaction (6).

probablement dû à la lente initiation du processus par la réaction (2). Mais si l'eau contient de l'acide dissous, la conductivité est beaucoup plus grande. Nous attribuons cette augmentation de la conductivité à l'effet de l'acide sur la réaction (2).

Si la molécule H_2O dans (2) est liée à une molécule d'acide HA par une liaison hydrogène, nous pouvons écrire au lieu de (2) :



$$e + H_2O\ .\ HA \rightarrow H_{ads.} + HOH\ .\ A^- \qquad (6)$$

dont le résultat est montré sur la figure 4. L'ion A^- ainsi créé attire un proton par une liaison hydrogène avec une molécule H_2O :



$$A^- + H_2O \rightarrow AH + HO^- \qquad (7)$$

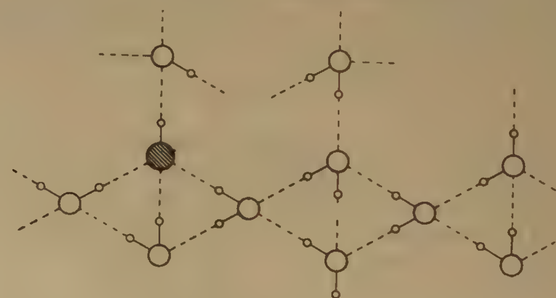


Fig. 5. — La solution après la réaction (7).

comme cela est montré sur la figure 5. Puis, la réaction en chaîne (3) succède à (7).

A l'anode au lieu de (4), nous obtenons :



$$p + A^- \rightarrow A_{ads.} \qquad (8)$$

Par exemple, dans l'électrolyse de HCl, $H_{ads.}$ est formé sur la cathode et $Cl_{ads.}$ sur l'anode.

Là encore, le seul transport de matière dans la solution est le déplacement des atomes H ou des protons le long des liaisons hydrogène.

Comme A (ou HA) est enlevé de la solution par la réaction (8), on pourrait s'attendre à une décroissance locale de la concentration de HA près de l'anode. Cette décroissance ne se produit pas, parce que la solution est maintenue homogène par diffusion. Si la solution est homogène au début, les chemins de diffusion sont courts et la diffusion est un processus rapide. Par exemple, quand le cuivre se dissout dans l'acide nitrique à une vitesse de 1 g./cm²h., ce qui correspond à une densité de courant de 0,85 A/cm², la vitesse de dissolution est indépendante de l'agitation [3]. Si le courant par la solution contribue à la vitesse de diffusion, à savoir à la vitesse d'homogénisation de la solution, c'est donc sans importance. Les données sur la conductivité sont, en général, obtenues dans des conditions où rien, ni le solvant, ni le soluté, n'est consommé.

Il résulte de (6) que seules les molécules d'acide ionisées, définies par leurs atomes H formant une liaison hydrogène avec une molécule H_2O [3], sont effectives dans l'initiation de la conduction. Par conséquent, la conductivité est proportionnelle à la concentration $c\alpha$ des molécules d'acide ionisées, comme cela est exprimé par la formule (1).

Dans (6), nous avons admis qu'il n'y a qu'une molécule H_2O entre la cathode et la molécule HA, comme le montre la figure 1. Il est bien probable, cependant, que (6) est aussi d'un type de réaction en chaîne :



$$e + H_2O \ldots\ldots H_2O.HA \rightarrow H_{ads.} + H_2O \ldots\ldots HOH.A^- \qquad (9)$$

la polarisation de la molécule HA se propageant sous l'influence du champ par les liaisons hydrogène jusqu'à la molécule H_2O près de la cathode. Si nous n'admettons pas cet effet de distance de la molécule HA, nous arrivons à un processus de surface initiateur, qui est en contradiction avec le fait que la résistance est proportionnelle à la longueur d'une colonne de la solution. Evidemment, il est aussi difficile de savoir quel est le processus primaire, e attirant un proton de la molécule H_2O ou HA cédant un proton à la molécule H_2O.

Nous avons déjà souligné qu'aucun transport de matière à grande distance ne se produit dans le processus de conduction, ni même dans le processus d'électrolyse de la solution. La matière consommée aux électrodes est remplacée par diffusion. Evidemment, quand la conductivité est mesurée à hautes fréquences, la diffusion ne peut pas être influencée par le champ alternatif. Pourtant, dans quelques cas de conduction électrolytique, à savoir dans des sels solides ou fondus, une énergie d'activation égale à celle de diffusion a été observée. Bien que ce phénomène n'appartienne pas tout à fait au sujet actuel, nous voulons brièvement indiquer un processus par lequel la conductivité et la diffusion peuvent avoir le même processus commandant la vitesse sans qu'aucune diffusion de loin se passe.

Si le processus (3) commandait la vitesse de conduction, ce qu'il ne fait pas, il pourrait aussi commander la vitesse de diffusion. Bien qu'aucun atome H ou proton ne soit déplacé que suivant une courte distance le long de la liaison hydrogène, il peut pourtant avoir surmonté la barrière de potentiel contre la diffusion.

En général, la conductivité des sels solides, à une température immédiatement inférieure au point de fusion, a la même énergie d'activation que la diffusion. De plus, la conductivité est relativement peu influencée par des impuretés dans le cristal [4]. Dans le cas de AgI on pense que l'argent fond dans la maille solide d'iode et que la grande augmentation de la conductivité est due à cet effet [5]. L'argent fondu doit alors agir comme conducteur de métal fondu.

Cette idée s'applique aussi à un cristal d'un sel de métal quelconque en admettant que, à des températures élevées, le transfert direct de charge entre des atomes métalliques est plus rapide que le transfert indirect par les radicaux négatifs intermédiaires. Pour qu'un tel transfert direct soit possible, il faut que les deux atomes métalliques occupent des places voisines dans la maille. Dans la maille du type NaCl, chaque atome Na est entouré d'atomes Cl sur les places les plus proches. Pour occuper une place près d'un autre atome Na, il faut que l'atome Na remplace un des atomes Cl voisins. Le mécanisme par lequel se réalise ce déplacement ne nous concerne pas. Il suffit à constater que ce processus commande la vitesse de diffusion. Alors, bien qu'aucun atome métallique ne se déplace que d'une place de la maille, le même processus commande les vitesses des deux phénomènes de diffusion et de conduction.

Dans le mécanisme de la conduction dans des solutions d'acides, nous avons employé la notion d'ions, tels que H_3O^+, A^-, HO^- ; ces ions n'existent qu'au moment même où ils sont engagés dans le transfert des charges. Immédiatement avant et après le passage de la charge, ce sont des atomes, des molécules ou des radicaux parfaitement neutres. Ce phénomène est dû à la nature corpusculaire de l'électricité, le courant étant transporté par multiples

entiers de la charge de l'électron, et à la nature corpusculaire du liquide, celui-ci étant composé des molécules et n'étant pas un continuum. Evidemment, la même chose s'applique au mécanisme de la conduction dans les sels solides, indiqué plus haut.

Sans nous engager dans une discussion sur la nature ionique de la matière, nous faisons observer que la notion d'ions n'est pas du tout nécessaire pour la compréhension ou pour l'interprétation des phénomènes tels que la conductivité (sauf comme état intermédiaire), l'activité ([6]), des réactions en solution ([7]) et l'ionisation des acides ([3]). En effet, dans ces cas, nous arrivons à des concordances quantitatives avec les observations sur la base des principes généraux de la statistique et de la cinétique des réactions développées pour les substances non ioniques et qui ne seraient pas applicables du tout à des substances ioniques.

Dans la représentation schématique de la structure de la solution sur les figures 1-5, nous avons, pour simplifier, tracé les liaisons hydrogène dans la direction du champ dès le début du processus. La vraie structure n'est pas si simple. Dans la chaîne des liaisons hydrogène, il y a, sans champ appliqué, une distribution statistique des directions des liaisons hydrogène. Le transport de la charge est alors effectué le long des liaisons hydrogène qui s'écartent plus ou moins de la direction du champ. Dans une chaîne longue de millier ou de million de liaisons hydrogène, certaines doivent être ré-orientées pour que la charge soit transportée dans la direction du champ. Cela peut se faire de façons différentes, y compris la rupture d'une, deux ou trois liaisons hydrogène ; mais il y en a une, au moins, pour laquelle il faut rompre les quatre liaisons hydrogène. Cet anneau particulier de la chaîne commande la vitesse du transport de la charge pour la chaîne entière. Donc, pour l'orientation des liaisons hydrogène, il faut considérer le cas le plus difficile possible même si ce cas ne se produit qu'une fois le long de la chaîne. C'est ce que nous avons fait dans I.

Ce travail a été fait dans le Laboratoire de Recherches d'Avesta Jernverks AB, Suède. Que la Direction d'Avesta Jernverks AB trouve ici mes remerciements pour m'avoir autorisé à publier ce mémoire.

BIBLIOGRAPHIE

(1) T. G. Owe Berg. — *J. chim. phys.* (1952), **50**, 247-260.
(2) T. G. Owe Berg. — *Z. anorg. allgem. Chem.* (1951), **266**, 130-139.
(3) T. G. Owe Berg. — *Z. anorg. allgem. Chem.* (1951), **265**, 338-343 ; (1952), **269**, 218-226 ; Thèse, *Kungl. Tekniska Högskolan*, Stockholm, 1954.
(4) W. Jost. — *Diffusion in Solids, Liquids, Gases*, New-York, 1952.
N. F. Mott et R. W. Gurney. — *Electronic Processes in Ionic Crystals*, Oxford, 1948.
(5) A. F. Wells. — *Structural Inorganic Chemistry*, Oxford, 1950, 134.
(6) T. G. Owe Berg. — *Acta Chem. Scand.* (1953), **1**, 1045-1066.
(7) T. G. Owe Berg. — *Acta Chem. Scand.* (1953), **1**, 1313-1322.

ETUDE DE LA RADIOLYSE DES SOLUTIONS DILUÉES DE DIPHENYLPICRYLHYDRAZYLE (DPPH) DANS LES SOLVANTS ORGANIQUES

II. — La répartition spatiale des radicaux libres primaires

par A. CHAPIRO
Laboratoire de Chimie Physique. Paris

Manuscrit reçu le 3-2-54

RÉSUMÉ

L'étude cinétique de la radiolyse par les rayons X et γ, des solutions diluées de DPPH dans le chloroforme et dans l'acétate de méthyle, montre que la concentration critique de DPPH, concentration nécessaire pour capter tous les radicaux primaires, est une grandeur directement proportionnelle à la concentration locale maximum de ces radicaux. L'étude de la variation de la concentration critique en fonction de l'intensité du rayonnement, permet de caractériser les deux seuils d'intensités au-delà desquels la concentration est respectivement quasi-homogène ou, au contraire, très hétérogène, tout le processus chimique s'effectuant dans des amas de radicaux isolés. La variation de la concentration critique dans tout le domaine d'intensités étudié (0,3 à 1.000 r./min.) est interprétée quantitativement à l'aide du modèle de MAGEE et SAMUEL. A partir de considérations très simples, on définit un facteur d'homogénéité qui représente les concentrations relatives des radicaux dans les « grappes » primaires et dans le fond continu au moment de la réaction chimique. Les résultats obtenus permettent de conclure que l'irradiation d'un liquide pur avec des rayons X ou γ conduit généralement à une distribution quasi-homogène des radicaux libres à l'état stationnaire, à l'exception des expériences effectuées avec des intensités très petites.

Dans notre précédent travail (3), nous avons montré que l'on pouvait étudier la réaction primaire de la radiolyse du chloroforme, en irradiant des solutions diluées de diphénylpicrylhydrazyle (DPPH) et en mesurant la disparition de ce radical libre stable au cours de l'irradiation. L'ensemble de nos résultats avait pu être interprété à l'aide d'un schéma cinétique très simple, dans lequel nous admettions essentiellement que les radicaux libres formés dans le solvant irradié étaient exclusivement consommés par les deux réactions élémentaires compétitives de recombinaison et d'addition sur le DPPH. Ce schéma rendait bien compte de la forme des courbes expérimentales mais les constantes de vitesse calculées d'après les équations cinétiques, avaient une valeur variable selon l'intensité du rayonnement. Ce résultat avait été attribué à un effet de la localisation des radicaux libres primaires le long des trajectoires des particules ionisantes.

Cependant, comme la gamme des intensités examinées n'était pas suffisamment étendue, nous n'avons pas pu tirer de ces expériences des données quantitatives sur la distribution spatiale initiale des radicaux libres. Dans le présent travail nous avons complété nos résultats sur la radiolyse du chloroforme et nous avons étendu nos expériences à un autre composé, l'acétate de méthyle.

Avant d'exposer les résultats du présent travail, nous allons rappeler l'essentiel de notre schéma cinétique, en insistant plus particulièrement sur les points qui nous seront utiles dans ce qui suit.

I. SCHÉMA CINÉTIQUE

Formation des radicaux libres dans le solvant S :



$$S \rightsquigarrow R^{\cdot} \qquad \Phi\ I \qquad (1)$$

Recombinaison des radicaux :



$$2\ R^{\cdot} \longrightarrow X \qquad k_1\ (R^{\cdot})^2 \qquad (2)$$

Réaction avec le DPPH :



$$R^{\cdot} + DPPH \longrightarrow R - DPPH \quad k_2(R^{\cdot})(DPPH) \qquad (3)$$

Remarque :

Dans ce schéma, nous n'avons pas distingué les différents radicaux R· formés dans la réaction primaire (1). Les constantes élémentaires k_1 et k_2 représentent donc des valeurs moyennes des constantes correspondant aux différents R·.

D'autre part, nous n'avons pas tenu compte des réactions des radicaux R· avec le solvant. Ces réactions conduisent souvent à des chaînes complexes avec formation de nouveaux composés [par exemple HCl, Cl_2, $COCl_2$, etc... dans le cas du chloroforme (7, 20)] ; mais les radicaux intermédiaires finissent par réagir selon les réactions (1) et (2) et la concentration stationnaire des radicaux libres n'est pas modifiée.

Enfin, nous avons complètement négligé la contribution de l'oxygène de l'air, toujours présent dans nos expériences. Cette simplification nous paraissait justifiée car les équations déduites

de notre schéma cinétique rendaient bien compte des résultats expérimentaux et nous avions trouvé, d'autre part, qu'un dégazage sommaire de la solution ne modifiait pas les résultats [voir aussi COLEBY [6]].

Des expériences récentes nous ont cependant montré que si l'on élimine toute trace d'oxygène, la vitesse de disparition du DPPH diminue. Les résultats de ces expériences seront publiés ultérieurement.

A l'état stationnaire, on a :

$$\Phi \cdot I = k_1 \; (R^\cdot)^2 + k_2(R^\cdot)(DPPH) \qquad (4)$$

et la vitesse de la réaction est donnée par :

$$V = -\frac{d(DPPH)}{dt} = k_2 (R^\cdot)(DPPH)$$

$$V = \frac{k_2^2}{2k_1}(DPPH)^2 \left[\left(1 + \frac{4\Phi I k_1}{k_2^2 (DPPH)^2} \right)^{\frac{1}{2}} - 1 \right] \qquad (5)$$

Si la concentration de DPPH est très petite, cette expression devient :

$$V_0 = k_2/k_1^{\frac{1}{2}} \; (\Phi I)^{\frac{1}{2}} \; (DPPH) \qquad (6)$$

et si (DPPH) est très grand on a :

$$V_\infty = \Phi \, I \qquad (7)$$

On voit que la vitesse de disparition du DPPH est alors égale à la vitesse de formation des radicaux primaires, c'est-à-dire que tous les radicaux sont captés par le DPPH.

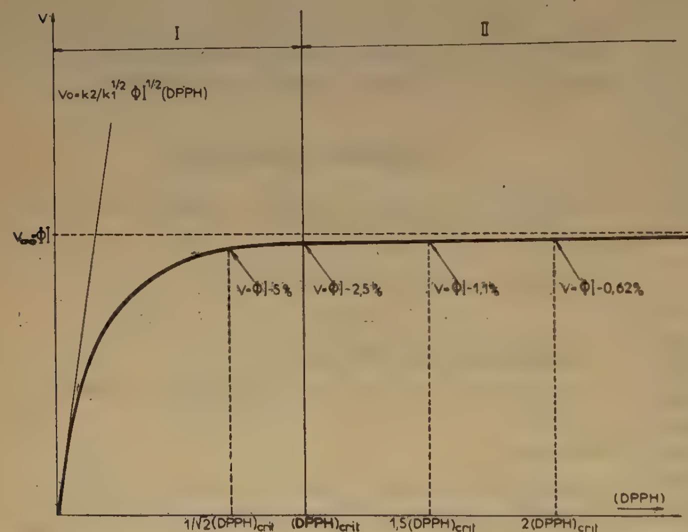


Fig. 1. — Courbe théorique de la variation de la vitesse de consommation du DPPH en fonction de la concentration initiale de la solution, calculée d'après l'équation (5). — On a indiqué les deux domaines de concentrations I et II et les valeurs de la vitesse pour des solutions de concentrations égales à la concentration critique et à quelques multiples de celle-ci.

La figure 1 représente une courbe théorique vitesse/concentration de DPPH, calculée d'après l'équation (5). La forme de cette courbe rend bien compte des résultats expérimentaux.

Des équations (4) et (5) on peut tirer la valeur de la concentration des radicaux $R^\cdot$ à l'état stationnaire :

$$(R^\cdot) = \frac{V}{k_2(DPPH)} = \left(\frac{\Phi I - V}{k_1} \right)^{\frac{1}{2}} \qquad (8)$$

Cette expression montre que $(R^\cdot)$ décroît quand (DPPH) croît et que $(R^\cdot)$ tend vers 0 lorsque V tend vers Φ I (domaine II de la fig. 1).

Concentration critique (*).

Nous avons appelé « concentration critique » $(DPPH)_{crit}$ la concentration minimum de DPPH, nécessaire pour rendre la réaction (2) négligeable devant la réaction (3). Si la concentration de DPPH est inférieure à $(DPPH)_{crit}$ (domaine I de la fig. 1), un certain nombre de radicaux vont échapper au DPPH et se recombiner entre eux ; dans ce domaine la vitesse de la réaction (3) augmente avec la concentration de DPPH.

Si la concentration est supérieure à $(DPPH)_{crit}$ (domaine II de la fig. 1) tous les radicaux sont pratiquement captés par le DPPH et la vitesse tend vers une valeur constante, égale à la vitesse de production des radicaux primaires. La distinction entre ces deux domaines n'est évidemment pas nette ; il n'y a pas de discontinuité sur la courbe de la figure 1, mais on passe de façon continue du premier domaine au second.

Si l'on veut étudier quantitativement les valeurs de $(DPPH)_{crit}$ il faut donc donner une définition plus précise de cette grandeur. Pour cela, nous avions défini $(DPPH)_{crit}$ par l'expression suivante [voir [3]] :

$$(DPPH)_{crit} = 2 \; k_1^{\frac{1}{2}}/k_2 \sqrt{10 \; \Phi \; I} \qquad (9)$$

qui permet de calculer dans chaque cas $(DPPH)_{crit}$ à partir des données cinétiques ($k_1^{\frac{1}{2}}/k_2$ et Φ I).

En portant cette valeur dans l'équation (8) il vient :

$$(R^\cdot)_{crit} = k_2/k_1 \; \frac{(DPPH)_{crit}}{40} \qquad (10)$$

(*) Ce terme a été introduit par DAINTON et MILLER [8].

où $(R^\cdot)_{crit}$ est la concentration stationnaire maximum des radicaux R· correspondant à l'irradiation d'une solution de concentration $(DPPH)_{crit}$.

On voit que $(R^\cdot)_{crit}$ est directement proportionnelle à $(DPPH)_{crit}$; comme cette dernière grandeur est proportionnelle à $\sqrt{I}$ [équation (9)], on peut en déduire que la concentration des radicaux R· à l'état stationnaire est proportionnelle à $\sqrt{I}$.

En transformant (10), il vient :

$$k_1(R^\cdot)^2_{crit} = \frac{k_2(R^\cdot)_{crit}\,(DPPH)_{crit}}{40} \tag{11}$$

Cette équation montre que si l'on irradie une solution de concentration égale à $(DPPH)_{crit}$, la réaction de recombinaison $k_1(R^\cdot)^2$ représente encore 1/40, soit 2,5 % de la réaction principale. (Voir aussi fig. 1.)

II. CONDITIONS EXPÉRIMENTALES

Les expériences ont été effectuées dans des conditions analogues à celles que nons avons déjà décrites [3].

1. Cellules d'irradiation.

A côté des cellules d'irradiation de premier et deuxième type déjà décrites, nous avons également

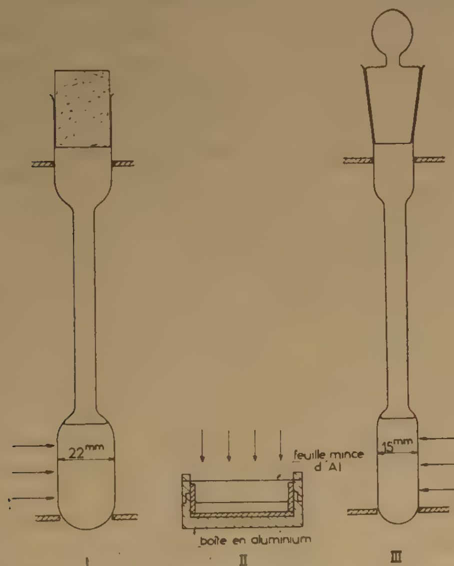


Fig. 2. — Types de cellules d'irradiation utilisées.

utilisé des cellules d'un troisième type analogue au premier, mais de diamètre plus petit (fig. 2) ; cette modification nous a permis de diminuer notablement le gradient d'intensité dans le volume de liquide irradié. (Voir plus loin tableaux I et II.)

2. Irradiations.

La plupart de nos expériences ont été effectuées avec des rayons γ à l'aide de notre source de 275 millicuries de radium [3] et d'une nouvelle source de 27 curies de radiocobalt (*). Des cellules de premier ou de troisième type étaient disposées à des distances variables de ces deux sources.

Quelques expériences ont également été effectuées avec un tube à rayons X de type Holweck (fonctionnant sous 37 kV), obligeamment mis à notre disposition par M. Latarjet (**). Le rayonnement global du molybdène était utilisé sans filtre (λ moyen = 0,9 Å). Des cellules de deuxième type, contenant 3 cm³ de solution (épaisseur du liquide 3 mm.), étaient placées à environ 15 cm. en-dessous de l'anticathode.

Toutes les irradiations ont été effectuées en présence d'air et à une température comprise entre 17° et 20°. L'avancement de la réaction (consommation du DPPH) était mesuré par photocolorimétrie dans le vert (5.100 Å) ou dans le rouge (8.000 et 8.500 Å).

3. Intensité du rayonnement.

a) *Rayons γ*. — Pour les intensités inférieures à 100 r./min. nous avons mesuré la distribution de l'intensité le long de l'axe des cellules, en plaçant à l'intérieur des ampoules d'irradiation des petites chambres d'ionisation en bakélite. L'intensité moyenne était déduite de ces mesures en intégrant graphiquement les courbes de distribution [voir [3]].

Les intensités moyennes étaient obtenues par ailleurs en mesurant l'oxydation de solutions de $FeSO_4$ et en admettant pour le rendement de cette réaction la valeur $G_{Fe^{+++}} = 20,8$. Les résultats de ces deux méthodes ne différaient généralement pas de plus de 3 %.

Pour les intensités supérieures à 100 r./min., seule la méthode au $FeSO_4$ a été utilisée.

b) *Rayons X de 37 kV*. — L'intensité des rayons X avait été mesurée avec une chambre d'ionisation à air libre.

Dans la plupart des cas, l'intensité n'était pas uniforme dans tout le volume de liquide irradié, soit

(*) L'installation de cette source a été décrite dans une publication antérieure [4].

(**) Ces irradiations ont été effectuées avec l'aide de M. Morenne que nous tenons à remercier ici.

en raison de la proximité des ampoules à la source (cas des rayons γ), soit en raison de l'absorption du rayonnement dans la solution (cas des rayons X de 37 kV). Comme nous le verrons plus loin, l'interprétation de nos résultats suppose dans chaque cas, la connaissance de l'intensité maximum. Celle-ci a été calculée dans le cas des rayons γ, à partir de l'intensité moyenne, en appliquant la loi des inverses carrés des distances [pour la justification d'un tel calcul, voir (3)].

$$I_{max} = I_{moyen} \times \left(\frac{d}{d-r}\right)^2 \qquad (12)$$

où d est la distance de l'axe de la source à l'axe des cellules et r le rayon intérieur des cellules ; pour les cellules du premier type $r = 11$ mm., pour les cellules de troisième type $r = 7{,}5$ mm.

Dans le cas des rayons X, l'intensité maximum était directement donnée par les mesures d'ionisation. L'intensité moyenne dans la solution a été calculée en intégrant l'absorption du rayonnement entre 0 et 3 mm. (pour l'acétate de méthyle $\mu = 1{,}435$ pour $\lambda = 0{,}9$).

4. Conduite des expériences.

Pour chaque intensité, nous avons irradié huit à dix solutions de DPPH de concentrations différentes, afin de bien déterminer la forme de la courbe vitesse/-concentration de DPPH. La valeur de Φ I était déduite de trois à quatre expériences faites avec des solutions très concentrées (100 à 500.10^{-5} moles/l). La constante $k_1^{1/2}/k_2$ (*) était calculée d'après l'équation (5) à partir des expériences faites dans le domaine des concentrations I (fig. 1). Pour les fortes intensités, la tangente à l'origine de ces courbes a pu être définie avec assez de précision pour permettre de tirer $k_1^{1/2}/k_2$ de l'équation (6).

Les valeurs de Φ I et de $k_1^{1/2}/k_2$ ainsi obtenues permettaient de calculer $(DPPH)_{crit}$ d'après l'équation (9). En introduisant ensuite la valeur de $\Phi\, I_{max}$ [calculée d'après (12)] dans cette même équation, on obtenait la valeur de $k_1^{1/2}/k_2$ corrigée en tenant compte du gradient d'intensité, [voir (3)].

III. RÉSULTATS — A. Chloroforme.

Des irradiations ont été effectuées avec la source de ^{60}Co à des intensités moyennes comprises entre 1,13 et 470 r./min.

A l'exception des ampoules les plus proches de la source, le gradient d'intensité était plus petit que dans nos expériences antérieures avec le radium, en raison du diamètre plus petit des ampoules (voir col. 5 et 10 tab. I).

Nous avons retrouvé l'ensemble de nos observations antérieures (3). La consommation moyenne de DPPH par roentgen et par cm³ est de $0{,}728.10^{-10}$ moles, ce qui conduit pour le rendement total en radicaux libres à la valeur :

$G^R_{CHCl_3} = 50$ radicaux primaires par 100 eV absorbés.

Quelques expériences ont également été faites avec la source de radium à de très petites intensités (expériences 17 et 18, tabl. I).

Enfin une série d'irradiations a été faite en plaçant une cellule de deuxième type contenant 3 cm³ de solution à 5,4 cm. en dessous de la source (expérience n° 19, tabl. I) (*). Dans ces conditions, le gradient d'intensité était très petit.

Tous nos résultats sont résumés dans le tableau I, où figurent également nos résultats antérieurs. L'avant-dernière colonne de ce tableau renferme les valeurs de l'intensité maximum calculée d'après l'équation (12). Enfin, dans la dernière colonne, nous avons porté les valeurs de la constante $k_1^{1/2}/k_2$ corrigée en tenant compte du gradient d'intensité [voir ci-dessus (3)].

B. Acétate de méthyle. — a) *Rayons γ.*

Des irradiations ont été faites avec des rayons γ du Ra et du ^{60}Co.

1) *Influence de la dose.* — La figure 3 représente quelques courbes expérimentales de la consommation du DPPH en fonction de la dose absorbée. On

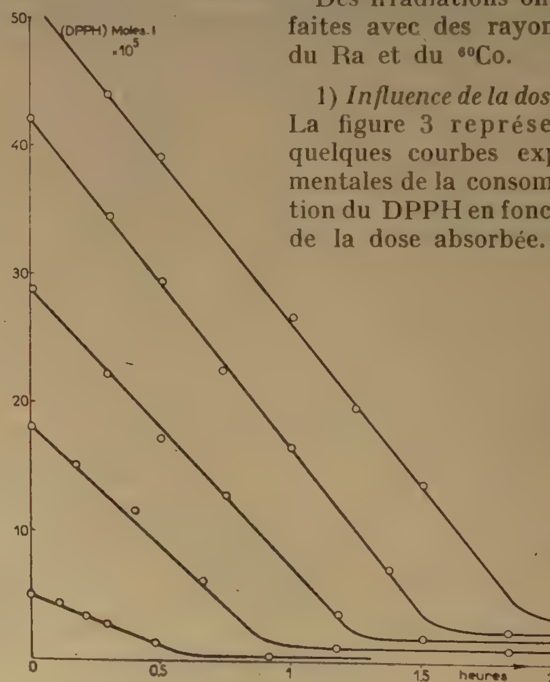


Fig. 3. — Consommation du DPPH dans l'acétate de méthyle irradié, pour différentes valeurs de la concentration initiale.

(*) Dans notre précédent travail, nous avions raisonné sur l'inverse de cette constante, soit $k_2/k_1^{1/2}$. Nous avons préféré ici l'utilisation de la constante $k_1^{1/2}/k_2$ qui est directement proportionnelle à $(DPPH)_{crit}$.

(*) Ces expériences ont été effectuées par M. Bouby.

TABLEAU I
Irradiation du chloroforme

Exp. n°	Type de rayonnement	Distance moyenne de la source à la solution	Type de cellule	I_{moyen} r./min.	Φ I moles/l. sec. 10^8	Φ moles/r.	$k_1^{\frac{1}{2}}/k_2$	$(DPPH)_{crit}$ moles/l. $\times 10^5$	I_{max} r./min.	$k_1^{\frac{1}{2}}/k_2$ corrigée
1	^{60}Co	2,8	3	470	56,6	0,724	0,561	267	875	0,411
2	»	3,5	3	306	37,1	0,727	0,531	205	495	0,418
3	»	4,0	3	233	28,0	0,720	0,550	184	354	0,445
4	»	5,0	3	148	17,8	0,721	0,580	155	205	0,494
5	»	7,0	3	76	9,22	0,728	0,73	140	95,5	0,650
6	»	9,0	3	46	5,51	0,719	0,84	122	54,7	0,755
7	»	12,0	3	25	3,02	0,724	0,93	102	28,4	0,875
8	»	15	3	16,2	1,90	0,704	1,045	91	18,0	0,990
9	»	21	3	8,4	1,04	0,741	1,30	84	9,0	1,26
10		30	3	3,6	0,450	0,750	1,72	73	3,78	1,68
11		50	3	1,13	0,141	0,746	2,48	59	1,16	2,45
12*	Ra	2,65	1	4,05	0,495	0,73	1,96	87	11,8	1,15
13*	»	4,5	1	1,72	0,21	0,73	2,36	69	3,02	1,85
14*	»	4,5	1	1,34	0,166	0,74	2,33	60	2,36	1,75
15*		6	1	0,86	0,104	0,72	2,03	41,5	1,29	1,64
16*		7,5	1	0,58	0,070	0,72	1,97	33	0,82	1,52
17	»	9	3	0,41	0,050	0,73	3,33	47	0,49	3,04
18	»	11	3	0,29	0,036	0,74	3,76	45	0,34	3,47
19	»	5,4	2	1,03	0,125	0,73	2,78	62	1,07	2,72
20*	Rayons X 37 kV	14,5	2	~ 11	28,4	~ 15,15	0,557	188	~ 20	0,410
21*	Rayons X 190 kV	27	2	69	25,2	2,18	0,447	142	73	0,435
22*	Rayons X 1,2 MeV	~ 10	2	750	90,0	0,72	0,450	270	750	0,450

(*) Expériences antérieures (3).

voit que la forme des courbes est la même que dans le cas du chloroforme (3). Après une longue partie linéaire, les courbes s'infléchissent et tendent vers un palier horizontal. On peut remarquer que la partie linéaire persiste même aux petites concentrations initiales pour lesquelles la vitesse devrait diminuer avec la concentration (voir plus loin). Un phénomène analogue a été trouvé par nous pour le chloroforme (3) et également par DAINTON et SUTTON (9) pour un système aqueux. Il est probablement attribuable à un effet de compensation dû à une réaction du DPPH avec les produits actifs, formés dans le domaine de concentrations I (voir p. 166). Cette interprétation est confirmée par l'existence d'un post-effet.

La densité optique des produits finaux (hauteur des paliers horizontaux des courbes de la fig. 3) est plus petite que dans le cas du chloroforme : 6 % de la densité initiale si les mesures sont effectuées dans le vert, 2 % de la densité initiale dans le rouge (contre 15 % et 5 % respectivement pour le chloroforme). Tous les résultats exposés ci-dessous sont corrigés en tenant compte de cette coloration résiduelle.

2) *Influence de la concentration initiale du DPPH.* — La figure 4 représente la variation de la pente de la partie linéaire des courbes de la figure 3 en fonction de la concentration initiale des solutions et pour plusieurs intensités du rayonnement. Les courbes ont été calculées d'après l'équation (5) et on voit qu'elles rendent bien compte des résultats expérimentaux. Nous retrouvons la même forme de courbes que dans le cas du chloroforme, mais les valeurs des constantes $k_1^{1/2}/k_2$ et de $(DPPH)_{crit}$ sont notablement plus petites ici.

3) *Influence de l'intensité du rayonnement.* — Pour des solutions de concentration supérieures à $(DPPH)_{crit}$ la vitesse de la réaction est proportionnelle à l'in-

tensité (7e colonne, tableau II) conformément à l'équation (7).

La consommation moyenne de DPPH par roentgen et par cm³ est de $0{,}148.10^{-10}$ moles.

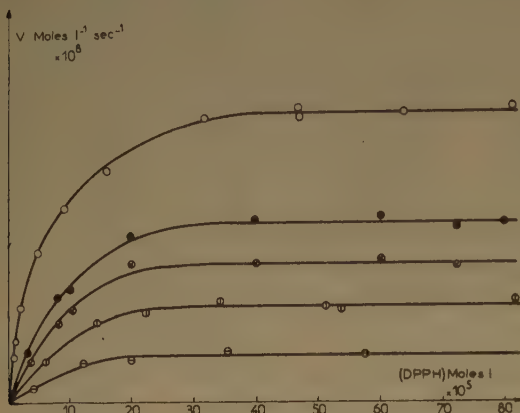


Fig. 4. — Variation de la vitesse de la réaction en fonction de la concentration initiale, pour plusieurs intensités des rayons γ :

○ ○ ○ 470 r./min.
● ● ● 306 r./min.
⊕ ⊕ ⊕ 233 r./min.
Φ Φ Φ 148 r./min.
⊖ ⊖ ⊖ 76 r./min.

Les courbes en trait plein ont été calculées d'après l'équation (5) en prenant pour Φ I et $k_1^{1/2}/k_2$ les valeurs figurées dans le tableau II.

De cette valeur on peut déduire le rendement total en radicaux libres pour l'acétate de méthyle :

$$G^{R}_{AcOMe} = \frac{0{,}148.10^{-10} \times 100 \times 6{,}02.10^{23}}{58{,}12.10^{12} \times 0{,}927} = 16{,}5 \text{ radicaux}$$

primaires par 100 eV absorbés.

b) *Rayons X de 37 kV.*

Pour étendre nos expériences à des vitesses de réaction plus élevées, nous avons effectué trois séries d'expériences avec des rayons X de 37 kV, avec des intensités incidentes de 2.000, 4.500 et 9.000 r./min. Les intensités moyennes, calculées en tenant compte de l'absorption du rayonnement dans une épaisseur de 3 mm. de liquide, avaient respectivement pour valeur 1.580, 3.550 et 7.100 r./min.

Les résultats de ces expériences figurent dans le tableau II. On peut noter que la consommation de DPPH par roentgen est plus faible que pour les rayons γ : $0{,}085.10^{-10}$ moles/r. en moyenne. Ce résultat ne peut être considéré comme définitif en raison de l'incertitude sur l'énergie réellement absorbée dans la solution dans le cas de ces rayonnements mous (absorption d'un rayonnement non monochromatique, réflexions parasites, etc...).

Tous les résultats obtenus avec l'acétate de méthyle sont résumés dans le tableau II.

TABLEAU II
Irradiation de l'acétate de méthyle

Exp. n°	Type de rayonnement	Distance moyenne de la source à la solution	Type de cellule	I_{moyen} r./min.	Φ I moles/l. sec. 10^8	Φ moles/r.	$k_1^{\frac{1}{2}}/k_2$	$(DPPH)_{crit}$ moles/l. × 10^5	I_{max} r./min.	$k_1^{\frac{1}{2}}/k_2$ corrigée
23	^{60}Co	2,8	3	470	11,3	0,144	0,181	38,5	875	0,133
24	»	3	3	415	9,5	0,138	—	—	737	—
25	»	3,5	3	306	7,0	0,137	0,204	34,2	495	0,161
26	»	4	3	233	5,4	0,139	0,204	30	354	0,166
27	»	5	3	148	3,63	0,147	0,234	28,2	205	0,199
28	»	7	3	76	1,85	0,146	0,286	24,6	95,5	0,255
29	»	9	3	46	1,2	0,157	0,339	23,5	54,7	0,310
30	»	12	3	25	0,65	0,156	0,431	22	28,4	0,405
31	»	15	3	16,2	0,40	0,148	0,512	20,5	18,0	0,486
32	»	21	3	8,4	0,213	0,152	0,65	19	9,0	0,63
33	»	30	3	3,6	0,083	0,139	0,96	17,5	3,78	0,94
34	»	50	3	1,13	0,029	0,154	1,58	17	1,16	1,55
35	Ra	4,5	1	1,72	0,042	0,146	1,35	17,5	3,02	1,02
36	»	9	3	0,41	0,0101	0,148	2,62	16,8	0,49	2,42
37	»	11	3	0,29	0,0074	0,153	3,04	16,5	0,34	2,80
38	Rayons X 37 kV		2	1.580	21,8	0,083	0,142	42	2.000	0,126
39	»		2	3.550	51,5	0,087	0,128	58	4.500	0,113
40	»		2	7.100	103	0,087	0,121	78	9.000	0,108

IV. INTERPRÉTATION

Les valeurs figurées dans les tableaux I et II montrent que pour le chloroforme, comme pour l'acétate de méthyle, la constante $k_1^{1/2}/k_2$ corrigée n'est bien définie que pour des vitesses de réaction Φ I_{max} supérieures à environ 30.10^{-8} moles.l^{-1}.sec^{-1}. Lorsque Φ I_{max} décroît en dessous de cette valeur, $k_1^{1/2}/k_2$ corrigée croît régulièrement. Comme par ailleurs cette constante est proportionnelle à $(DPPH)_{crit}/(\Phi\ I_{max})^{1/2}$ [équation (9)], on voit que pour les valeurs de Φ I_{max} inférieures à 30.10^{-8} la concentration de DPPH nécessaire pour capter tous les radicaux primaires est relativement plus grande que pour les intensités plus élevées. Ce résultat peut s'expliquer en admettant que pour les petites intensités la concentration locale des radicaux libres est plus grande que la concentration moyenne que l'on peut déduire de notre schéma cinétique, alors que pour des valeurs de Φ I_{max} supérieures à 30.10^{-8} moles.l^{-1}.sec^{-1}, la concentration des radicaux R· est pratiquement uniforme dans tout l'espace.

Nous avions déjà tiré une conclusion analogue de nos résultats antérieurs [8] et nous l'avions interprété par les considérations suivantes :

Les radicaux R·, localisés initialement le long des trajectoires des particules ionisantes, tendent à diffuser rapidement dans la solution et à se mélanger avec des radicaux provenant de trajectoires voisines. Si l'intensité est très petite, les trajectoires formées pendant la durée de vie moyenne τ des radicaux R· sont très éloignées les unes des autres et les radicaux réagissent avant d'avoir pu diffuser vers les trajectoires voisines. Dans ce cas, tout se passe comme si chaque trajectoire était isolée dans l'espace et la distribution globale des radicaux primaires est très hétérogène.

Dans ce premier domaine d'intensités la concentration locale des radicaux est donc constante et nous devons trouver que $(DPPH)_{crit}$ ne dépend pas de I et que $k_1^{1/2}/k_2$ est inversement proportionnelle à $\sqrt{I}$ [équation (9)].

Si l'intensité augmente, la distance moyenne entre deux trajectoires voisines diminue et, à partir d'une certaine valeur de I, il se produit une interpénétration partielle des radicaux provenant de trajectoires différentes. Dans ce deuxième domaine d'intensités la concentration locale maximum des radicaux R· est plus grande que dans le domaine précédent et elle croît lentement avec l'intensité.

Enfin pour des intensités très élevées, l'enchevêtrement des trajectoires est tel que la concentration locale des radicaux R· est pratiquement la même en tous les points de l'espace irradié. Dans ce troisième domaine d'intensités la cinétique classique s'applique et nous devons trouver une valeur constante pour $k_1^{1/2}/k_2$ et, pour $(DPPH)_{crit}$, une valeur proportionnelle à $\sqrt{I}$ [équation (9)].

D'après ce que nous avons vu ci-dessus ce dernier domaine est atteint, avec notre système chimique, pour des vitesses supérieures à 30.10^{-8} moles.l^{-1}.$sec.^{-1}$, ce qui correspond dans le cas des rayons γ à des intensités supérieures à 250 r./min. pour le chloroforme et à 1.200 r./min. pour l'acétate de méthyle.

Le domaine des faibles intensités, où les trajectoires individuelles sont indépendantes, semble être atteint dans nos expériences avec l'acétate de méthyle aux intensités inférieures à 1 r./min., dans lesquelles $(DPPH)_{crit}$ ne varie presque plus avec I. (Expériences n°s 34, 36, 37, tableau II.)

Si nous voulons étudier plus quantitativement ce phénomène, nous devons introduire la notion de la distribution spatiale des radicaux dans notre schéma cinétique. Pour cela nous allons utiliser avec quelques modifications, le modèle proposé par MAGEE [17] et développé par SAMUEL et MAGEE [19] pour calculer la densité d'ionisation dans un liquide irradié.

Considérons un liquide soumis à l'action d'un rayonnement ionisant. La concentration locale des radicaux libres primaires est à la fois une fonction du temps et de l'espace. La concentration locale est maximum immédiatement après le passage d'une particule ionisante qui crée sur son parcours des amas de radicaux en forme de « grappes ». La concentration dans chacune de ces grappes décroît ensuite rapidement avec le temps, d'une part en raison de la diffusion, qui produit une dilatation de la grappe et, d'autre part en raison des réactions chimiques, qui diminuent le nombre des radicaux disponibles.

Après un certain temps, les radicaux résiduels se mélangent avec les radicaux provenant des grappes voisines. Tous les radicaux sont alors dispersés à une certaine distance autour des amas primitifs, et constituent un « fond continu » (Background), dans lequel la distribution spatiale est pratiquement uniforme. Lorsqu'une nouvelle particule traverse l'élément de volume considéré, les grappes de radicaux qu'elle produit se superposent sur ce fond continu et la concentration locale maximum des radicaux est alors égale à la somme de la concentration dans une grappe et de la concentration dans le fond continu à l'instant précis où cette grappe a été créée.

La densité des radicaux dans le fond continu est donc un des facteurs déterminants pour le déroulement macroscopique de la réaction. On peut en effet distinguer deux cas limites :

1) La densité du fond continu est grande par rapport à la concentration moyenne des radicaux

dans les grappes (*) ; dans ce cas l'apparition de ces dernières n'augmente que relativement peu la concentration totale et la cinétique de la réaction est peu sensible à la distribution spatiale des radicaux. Ce cas se rapproche des conditions que l'on rencontre en photochimie.

2) La densité du fond continu est petite par rapport à la concentration moyenne dans les grappes (*) ; dans ce cas, la réaction chimique est très fortement influencée par l'inhomogénéité de la distribution des radicaux, toute la réaction s'effectuant dans de petits éléments de volume isolés. Un cas extrême de ces conditions est fourni par les rayonnements à ionisation très dense (rayons α, protons, etc...).

Examinons maintenant les facteurs qui déterminent la concentration des radicaux dans le fond continu.

Dans le cas général, la densité du fond continu dépend évidemment de la densité d'ionisation du rayonnement utilisé ; mais pour un type de rayonnement donné, elle dépend également de manière très sensible, de la durée de vie moyenne τ des radicaux formés. En effet, si τ est grand il en résulte :

1) que les radicaux diffusent très loin du lieu de leur formation avant de réagir,

2) que le nombre total des grappes formées pendant la durée τ est très grand et que par conséquent la distance moyenne qui sépare deux grappes voisines est très petite.

Ces deux facteurs favorisent l'établissement d'un fond continu de grande densité et par conséquent une uniformisation de la concentration des radicaux.

Si par contre τ est très petit, les radicaux primaires disparaissent rapidement au voisinage immédiat du lieu de leur formation ; le nombre des grappes formées pendant la durée τ est petit et celles-ci sont très éloignées les unes des autres. Il en résulte que la probabilité d'interaction de radicaux provenant de deux grappes différentes est très petite. Ces conditions correspondent à un fond continu de faible densité.

La valeur de τ dépend elle-même de deux facteurs :

1) de la nature chimique du système étudié, qui détermine à la fois le nombre des radicaux formés par unité de dose et les vitesses de diffusion et de réaction de ces radicaux ;

2) de l'intensité du rayonnement.

Nous allons examiner plus en détail l'influence de ce dernier facteur sur la concentration stationnaire des radicaux primaires dans notre système chimique.

D'après ce que nous avons vu, la concentration maximum des radicaux libres, telle qu'elle se présente immédiatement après le passage d'une particule ionisante, peut s'exprimer par une somme de deux termes :

$$(R\cdot) = (R\cdot)^{o} + (R\cdot)^{f} \qquad (13)$$

où $(R\cdot)^{o}$ est la concentration moyenne des radicaux dans une grappe et $(R\cdot)^{f}$ la concentration moyenne dans le fond continu.

Ces deux grandeurs évoluent rapidement au cours du temps en raison de la diffusion et des réactions chimiques mais on peut attribuer à chacune d'elles une valeur statistique constante, correspondant à la concentration utile moyenne au moment de la réaction.

Considérons le cas de l'irradiation de solutions de concentrations égales à $(DPPH)_{crit}$. La valeur correspondante de $(R\cdot)^{o}_{crit}$ sera une constante indépendante de l'intensité du rayonnement et $(R\cdot)^{f}_{crit}$, qui correspond à la concentration uniforme du fond continu, obéira aux lois de la cinétique classique.

Nous pouvons alors appliquer les équations (9) et (10) et nous aurons :

$$(R\cdot)^{f}_{crit} = \frac{\sqrt{10\ \Phi\ I}}{20\ K_1^{\frac{1}{2}}} \qquad (14)$$

La concentration critique de DPPH est elle-même proportionnelle à la concentration maximum des radicaux $(R\cdot)_{crit}$ [équation (10)] :

$$(DPPH)_{crit} = 40\ \frac{K_1}{K_2}\ (R\cdot)_{crit}$$

$$= 40\ \frac{K_1}{K_2}\ (R\cdot)^{o}_{crit} + 40\ \frac{K_1}{K_2}\ (R\cdot)^{f}_{cri}$$

On voit que $(DPPH)_{crit}$ peut également se décomposer en une somme de deux termes et nous pouvons écrire :

$$(DPPH)_{crit} = (DPPH)^{o}_{crit} + (DPPH)^{f}_{crit} \qquad (a)$$

avec :

$$(DPPH)^{f}_{crit} = 2\ \frac{K_1^{\frac{1}{2}}}{K_2}\ \sqrt{10\ \Phi\ I} \qquad (b)$$

(15)

Dans ces équations $(DPPH)^{o}_{crit}$ et $(DPPH)^{f}_{crit}$ représentent les concentrations critiques de DPPH correspondant à des concentrations uniformes de radicaux respectivement égales à $(R\cdot)^{o}_{crit}$ et $(R\cdot)^{f}_{crit}$. Les constantes K_1 et K_2 sont les constantes de vitesse réelles des réactions élémentaires (2) et (3).

(*) Précisons que la concentration moyenne dont il s'agit ici correspond à des grappes déjà partiellement dilatées par diffusion, telles qu'elles se présentent au moment où se produit la majeure partie de la réaction chimique. Cette concentration est plusieurs fois plus petite que la concentration des radicaux dans les grappes à l'instant initial.

REMARQUE.

Nous pouvons distinguer les deux cas limites suivants :

1° Cas d'un fond continu de très petite densité

$$[(R^{\bullet})^{o}_{crit} \gg (R^{\bullet})^{f}_{crit}]$$

On a alors : $(DPPH)_{crit} \# (DPPH)^{o}_{crit}$ = Constante.

Dans ce cas, toute la réaction a lieu dans de petits éléments de volume indépendants.

2° Cas d'un fond continu de très grande densité

$$[(R^{\bullet})^{o}_{crit} \ll (R^{\bullet})^{f}_{crit}].$$

Dans ce cas : $(DPPH)_{crit} \# (DPPH)^{f}_{crit} = 2 \frac{K_1^{\frac{1}{2}}}{K_2} \sqrt{10\ \Phi\ I}$

et tout se passe comme si la distribution des radicaux était uniforme.

Les valeurs de $(DPPH)^{o}_{crit}$ ont été ajustées d'après nos résultats expérimentaux de manière à vérifier au mieux l'équation (15 a) pour toutes les intensités ; les constantes $K_1^{1/2}/K_2$ ont été ensuite calculées d'après l'équation (15 b). Les résultats de ces calculs sont résumés dans les tableaux III et IV. Les meilleures valeurs obtenues sont :

Pour le chloroforme $(DPPH)^{o}_{crit} = 60.10^{-5}$ moles/l ; $K_1^{1/2}/K_2 = 0,34$ et pour l'acétate de méthyle $(DPPH)^{o}_{crit} = 16.10^{-5}$ moles/l ; $K_1^{1/2}/K_2 = 0,09$.

TABLEAU III
Chloroforme

Exp. n°	$\Phi\ I_{max}$	$(DPPH)_{crit}$	$(DPPH)_{crit} - 60.10^{-5}$	$K_1^{\frac{1}{2}}/K_2$
1	105,2	267	207	0,320
22	90	270	210	0,350
2	60	205	145	0,296
20	55	188	128	0,273
3	42,6	184	124	0,300
21	26,6	142	82	0,251
4	24,6	155	95	0,303
5	11,6	140	80	0,372
6	6,56	122	62	0,382
7	3,41	102	42	0,359
8	2,11	91	31	0,337
12	1,42	87	27	0,358
9	1,11	84	24	0,360
10	0,47	73	13	0,300
13	0,348	69	9	0,241
14	0,293	60	—	
15	0,155	41,5	—	
11	0,145	59	—	
19	0,130	62	—	
16	0,098	33	—	
17	0,060	47	—	
18	0,042	45	—	
				Meilleure valeur : $K_1^{1/2}/K_2 = 0,034$

La figure 5 représente les courbes théoriques [calculées d'après l'équation (15)] des variations de $(DPPH)^{f}_{crit}$ (courbes (Γ) en pointillé) et de $(DPPH)_{crit}$ (courbes (C) en trait plein) en fonction de $\Phi\ I_{max}$.

TABLEAU IV
Acétate de méthyle

Exp. n°	$\Phi\ I_{max}$	$(DPPH)_{crit}$	$(DPPH)_{crit}$ — 60.10	$K_1^{\frac{1}{2}}/K_2$
40	130	78	62	0,086
39	65,2	58	42	0,082
38	27,6	42	26	0,078
23	21	38,5	22,5	0,078
25	11,3	34,2	18,2	0,089
26	8,2	30	14	0,077
27	5,02	28,2	12,2	0,086
28	2.32	24,6	8,6	0,089
29	1,43	23,5	7,5	0,099
30	0,74	22	6	0,110
31	0,445	20,5	4,5	0,107
32	0,228	19	3	0,099
33	0,087	17,5	1,5	0,080
35	0,074	17,5	1,5	0,087
34	0,030	17	1	0,091
36	0,0121	16,8	0,8	0,114
37	0,0087	16,5	0,5	0,085
				Meilleure valeur : $K_1^{\frac{1}{2}}/K_2 = 0,09$

L'accord entre les valeurs calculées et expérimentales de $(DPPH)_{crit}$ est très satisfaisant dans l'ensemble.

On voit cependant que dans le cas du chloroforme les concentrations critiques trouvées pour les faibles intensités sont systématiquement plus petites que les valeurs calculées. $(DPPH)_{crit}$ est même parfois plus petit que $(DPPH)^{o}_{crit}$ (tableau III).

Nous pensons que cet effet est dû à la réaction parasite du DPPH sur les produits actifs formés au cours de l'irradiation dans des solutions de concentrations inférieures à $(DPPH)_{crit}$ (domaine I des concentrations (fig. 1). En effet cette réaction parasite s'ajoute à la réaction principale et la vitesse totale apparente est plus grande que la vitesse réelle. En conséquence tous les points expérimentaux correspondant au domaine I des concentrations de DPPH se placent au-dessus des courbes réelles et la valeur apparente de $(DPPH)_{crit}$ est trop petite. Cet effet est négligeable aux grandes intensités mais devient important aux petites intensités où la vitesse de la réaction parasite n'est plus négligeable devant la vitesse de la réaction principale.

On peut remarquer par ailleurs, que les points figuratifs des expériences n°s 14, 15 et 16 sont plus éloignés de la courbe (C) que les points correspondants aux expériences n°s 11, 17 et 18 qui ont été obtenus avec des gradients d'intensité plus petits. Enfin dans l'expérience n° 19, qui a été effectuée dans des conditions d'irradiation très homogènes et avec une

grande surface libre, favorable au dégagement rapide des produits actifs volatiles (HCl, Cl_2, $COCl_2$), la valeur trouvée pour $(DPPH)_{crit}$ est très voisine de la valeur théorique.

Ce rapport, que nous désignerons sous le nom de « facteur d'homogénéité », est égal à 1 dans le cas d'une distribution parfaitement homogène ; si les radicaux ne sont pas répartis uniformément, f croît

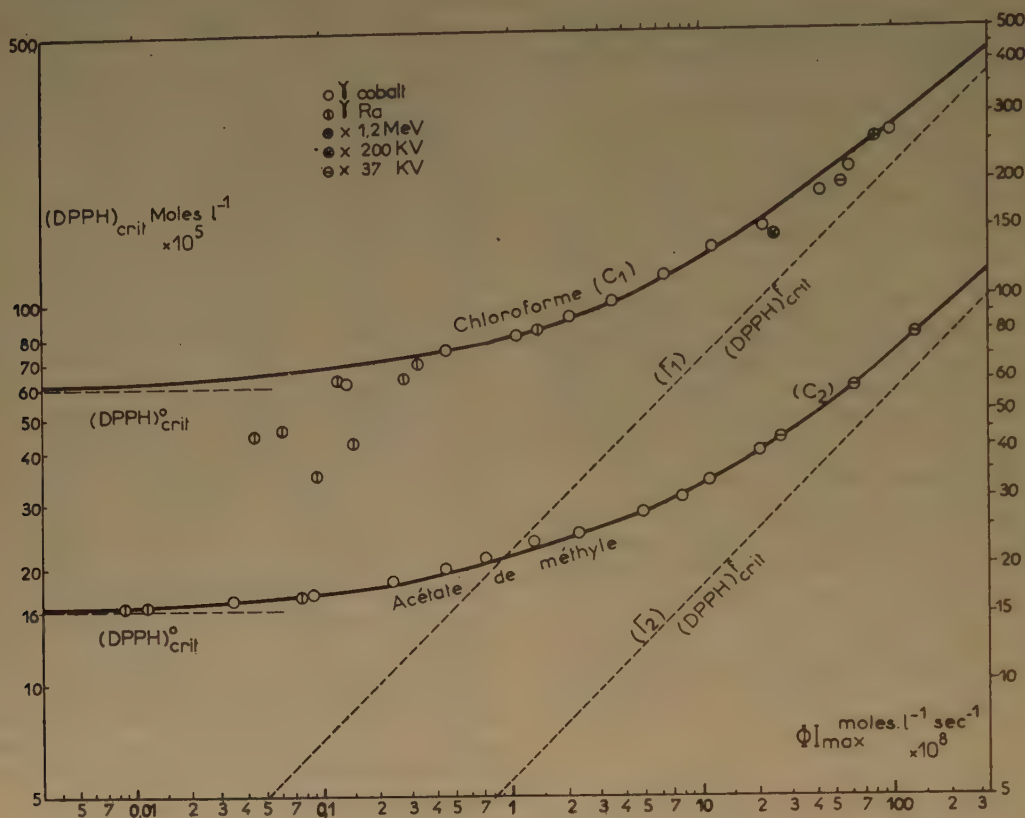


Fig. 5. — Variation de la concentration critique en fonction de l'intensité du rayonnement (exprimée en $\Phi\, I_{max}$). Les courbes (Γ), en pointillé, qui représentent la variation de $(DPPH)^f_{crit}$ (c'est-à-dire d'une grandeur proportionnelle à la concentration des radicaux dans le fond continu), ont été calculées d'après l'équation (15 b) en prenant pour $K_1^{1/2}/K_2$ les valeurs 0,34 pour le chloroforme et 0,09 pour l'acétate de méthyle. — Les courbes (C) en trait plein ont été construites point par point à partir des courbes (Γ) en ajoutant aux ordonnées respectivement 60.10^{-5} dans le cas du chloroforme et 16.10^{-5} dans le cas de l'acétate de méthyle.

V. CONSÉQUENCES

1. Facteur d'homogénéité f.

Comme nous l'avons vu ci-dessus, la distribution spatiale des radicaux libres est d'autant plus uniforme que la densité du fond continu est plus grande par rapport à la concentration moyenne dans une grappe primaire. Pour exprimer quantitativement l'homogénéité de la concentration des radicaux primaires, il est commode de former le rapport f :

$$f = \frac{(R)^o_{crit} + (R)^f_{crit}}{(R^\cdot)^f_{crit}} = \frac{(DPPH)_{crit}}{(DPPH)^f_{crit}} \qquad (16)$$

avec le degré d'hétérogénéité.

La figure 5 représente schématiquement la variation de la concentration stationnaire maximum des radicaux primaires en fonction de l'intensité du rayonnement. Pour une valeur donnée de l'abscisse, f est égal au rapport de l'ordonnée de la courbe (C) à celle de la courbe (Γ) correspondante. On voit qu'aux très faibles intensités, pour lesquelles l'interaction entre radicaux provenant de deux grappes voisines est très faible, la concentration dans le fond continu est inférieure au 1/10 de la concentration dans les grappes ($f > 10$) ; le domaine des intensités élevées, pour lesquelles la distribution est quasi-

homogène, est atteint lorsque la concentration du fond continu est supérieure au double de la concentration moyenne dans les grappes ($f < 1,5$).

2. Influence de la concentration du DPPH sur la distribution spatiale des radicaux primaires.

Considérons le cas de l'irradiation, à intensité constante, de solutions de DPPH de concentrations croissantes, supérieures à $(DPPH)_{crit}$.

La densité des radicaux dans le fond continu sera inversement proportionnelle à (DPPH) comme il résulte de la relation (8), valable pour une distribution uniforme.

Par contre, la valeur de $(R^\cdot)^o$ augmentera avec (DPPH). En effet, si (DPPH) croît, la réaction de capture des radicaux $R^\cdot$ est accélérée. Dans ce cas τ est plus petit et la valeur de $(R^\cdot)^o$ correspond à une plus petite dilatation des grappes initiales par diffusion.

Il résulte de ceci que si DPPH croît, f augmente très rapidement, la concentration globale devient moins homogène et le seuil de la distribution quasi homogène est reporté vers des intensités plus élevées.

Par contre si l'on irradie le solvant pur, τ est beaucoup plus grand en raison de la suppression de la réaction de capture des radicaux (*) et les conditions de distribution quasi homogène sont généralement atteintes pour des intensités relativement petites. Ce résultat montre que si l'on irradie une solution diluée d'un composé capable de réagir rapidement avec les radicaux primaires formés dans le solvant, la concentration de cet accepteur de radicaux est un des facteurs importants qui déterminent la distribution spatiale des radicaux primaires au moment de la réaction.

3. Réactions dans la phase initiale. « Rendements moléculaires ».

Nous avons vu que si l'on irradie des solutions de DPPH dans le deuxième domaine de concentrations (fig. 1) $[(DPPH) > (DPPH)_{crit}]$, on observe néanmoins un post-effet. Ce post-effet ne peut être dû qu'à la présence, à la fin de l'irradiation, de produits actifs capables de réagir avec le DPPH (composés à H mobile, peroxydes ([2]), composés éthyléniques ([6], [18]), HCl, Cl_2, $COCl_2$, etc...). Or nous avons montré précédemment que si $(DPPH) > (DPPH)_{crit}$, l'effet de compétition joue entièrement en faveur de la réaction (3) ; les produits actifs ne peuvent donc pas se former par recombinaison entre radicaux primaires à une étape de la réaction où la compétition est effective. Il faut admettre par conséquent que ces produits actifs se forment par une réaction directe du type :



$$S \rightsquigarrow X \qquad (17)$$

où S désigne le solvant et X les produits actifs.

Cette réaction (17) peut elle-même s'effectuer de deux façons différentes :

1) Par une réaction en un seul stade comme par exemple :



$$CHCl_3 \rightsquigarrow Cl_2 + CHCl^{\cdot\cdot} ; \qquad (17\,a)$$

ce type de réaction, observé en phase gazeuse (voir par exemple Warren et collaborateurs ([21]), a été proposé par Haïssinsky et Magat ([13]) pour la radiolyse primaire de l'eau.

2) Par une réaction en deux stades successifs très rapprochés, qui s'effectueraient dans les grappes primaires au cours d'une phase initiale comme par exemple :



$$CHCl_3 \rightsquigarrow Cl^\cdot + CHCl_2^\cdot$$
$$2\,Cl^\cdot \longrightarrow Cl_2 \qquad (17\,b)$$

Ce type de réaction a été proposé par Allen ([1]) pour rendre compte de la production de H_2 en quantités constantes dans la radiolyse de différents systèmes chimiques aqueux.

Dans les deux cas, on obtient une quantité constante de produits actifs X, par une réaction très rapide qui échappe à la compétition avec le DPPH.

Quelques expériences effectuées avec des solutions très concentrées de DPPH (300 à 500.10^{-5} moles/l. pour le chloroforme, 100 à 200.10^{-5} moles/l. pour l'acétate de méthyle), nous ont montré que pour les fortes intensités, le post-effet total dépend peu de la concentration de DPPH et qu'il est sensiblement proportionnel à la dose (*). La consommation totale du DPPH après arrêt de l'irradiation représente environ 15 % du DPPH consommé pendant l'irradiation dans le chloroforme (durée du post-effet : 5 à 6 jours) et 10 % de la réaction principale dans le cas de l'acétate de méthyle (durée du post-effet 4 à 5 heures).

Si l'on admet que chaque molécule de produit actif X réagit avec deux molécules de DPPH, on peut déduire une valeur approchée du « rendement

(*) Cet effet est encore plus marqué dans les cas où les radicaux $R^\cdot$ sont susceptibles d'amorcer une réaction en chaîne [chloroforme pur par exemple ([7], [20])].

(*) Pour les petites intensités, le post-effet est à peine décelable, une partie importante des produits actifs X étant probablement consommée au cours de l'irradiation.

moléculaire» G^M de la grandeur du post-effet total (*). On trouve ainsi pour le chloroforme :

$G^M_{CHCl3} \# \frac{7,5}{100} G^R_{CHCl3}$ = 3,75 molécules X formées par 100 eV absorbés.

et pour l'acétate de méthyle :

$G^M_{AcOMe} \# \frac{5}{100} G^R_{AcOMe}$ = 0,8 molécules X formées par 100 eV absorbés

Ces résultats ne sont donnés qu'à titre indicatif. En effet, dans ce qui précède, nous n'avons pas tenu compte de la consommation des produits actifs X pendant l'irradiation. La correction qui en résulte peut être assez importante, en particulier dans le cas de l'acétate de méthyle où la réaction entre le DPPH et les produits X est assez rapide. Des expériences sont en cours pour mieux préciser les caractères du post-effet et en particulier pour essayer de déterminer la nature chimique des produits X en comparant la cinétique du post-effet avec la réaction du DPPH sur des composés connus tels que HCl, Cl_2, $COCl_2$, peroxydes, etc.

4. Généralisation à d'autres systèmes chimiques.

L'ensemble des résultats obtenus dans ce travail montrent que les solutions diluées de DPPH dans les solvants organiques présentent au point de vue radiochimique les mêmes caractères généraux que d'autres systèmes chimiques ou biologiques dans lesquels un composé accepteur de radicaux, présent en petites quantités, peut entrer efficacement en compétition avec la réaction de recombinaison des radicaux primaires formés par radiolyse du solvant. Il est donc intéressant de comparer nos résultats avec les résultats obtenus dans d'autres systèmes et en particulier dans les solutions aqueuses.

L'existence d'une concentration critique a été observée dans de très nombreux systèmes aqueux. On peut remarquer que la valeur de cette concentration critique, pour les intensités usuelles, est presque toujours comprise entre 10^{-5} et 10^{-3} M (voir en particulier ([11], [12], [14], [15], [16]).

Il existe très peu de données expérimentales sur la variation de cette concentration critique en fonction de l'intensité du rayonnement ; on peut cependant tirer quelques conclusions d'un récent travail de Dewhurst ([10]) sur la radiolyse des solutions aqueuses de SO_4Fe. La figure 9 de ce travail (p. 1184) représente les courbes : vitesse d'oxydation/concentration de SO_4Fe, pour quatre intensités différentes de rayons X. D'après ces courbes, on peut évaluer les valeurs suivantes pour $(SO_4Fe)_{crit}$:

V micromoles.l^{-1}.min^{-1}........	5	9,1	13,1	16
$(SO_4Fe)_{crit}$ moles/l 10^5	23	37	43	48
$\frac{(SO_4Fe)}{\sqrt{V}}$	1,03	1,23	1,19	1,20

On voit que malgré l'imprécision de l'évaluation de $(SO_4Fe)_{crit}$ d'après la figure, le rapport $(SO_4Fe)_{crit}/\sqrt{V}$ reste sensiblement constant ; pour ces quatre intensités ; comme par ailleurs V est proportionnelle à I, on voit que $(SO_4Fe)_{crit}$ est proportionnelle à $\sqrt{I}$.

Dans la mesure où les conclusions de notre présent travail peuvent s'étendre à l'oxydation radiochimique du SO_4Fe, dont le mécanisme n'est pas encore bien éclairci, ce résultat montre que la distribution des radicaux libres est quasi uniforme dans des conditions expérimentales analogues à celles de Dewhurst (*).

CONCLUSION

De l'ensemble des résultats de ce travail, nous pouvons tirer quelques conclusions générales sur certains aspects cinétiques des processus radiochimiques.

Tout d'abord, l'accord entre les résultats expérimentaux et les équations tirées de notre schéma cinétique montre que l'emploi de l'hypothèse de l'état stationnaire est justifié à condition d'introduire dans les équations une correction, qui tient compte de la distribution spatiale des radicaux primaires. D'autre part, nous avons montré que la grandeur de cette correction peut être établie en utilisant le modèle de Magee et Samuel ; elle est d'autant plus importante que la densité d'ionisation du rayonnement étudié est plus grande et que la durée de vie des radicaux responsables de la réaction est plus petite. Enfin cette correction est généralement très petite dans le

(*) Le rendement moléculaire de H_2O_2 formé au cours de la radiolyse des solutions diluées de SO_4Fe a été récemment déterminé par Dainton et Sutton ([9]) d'après la cinétique du post-effet.

(*) Cet auteur conclut dans son travail que la différence entre les distributions spatiales des radicaux libres produits par rayons X de 50 kV et des rayons γ de 1,2 MeV n'est pas un « facteur important influençant la cinétique de l'oxydation ».

cas de l'irradiation des solvants purs par des rayons X ou γ. En effet dans ces systèmes la durée de vie moyenne des radicaux libres est en général suffisamment grande pour que la concentration stationnaire des radicaux libres soit quasi homogène. Cependant, si l'on utilise un rayonnement de très petite intensité ou si l'on examine un système chimique dans lequel les composés intermédiaires sont très réactifs et ont par conséquent une durée de vie très brève, la distribution spatiale des radicaux libres peut avoir une influence décisive sur la cinétique globale de la réaction.

BIBLIOGRAPHIE

(1) Allen (A. O.). — *Farad. Soc. Disc.*, 1952, **12**, 79. Voir aussi : Allen (A. O.), Hochanadel (C. J.), Ghormley (J. A.) et Davis (T. W.). — *J. phys. chem.*, 1952, **56**, 575.

(2) Bawn (C. E. H.) et Mellish (S. F.). — *Trans. Farad. Soc.*, 1951, **47**, 1216.

(3) Chapiro (A.), Boag (J. W.), Ebert (M.) et Gray (L. H.). — *J. Chim. Phys.*, 1953, **50**, 468.

(4) Chapiro (A.), Cottin (M.), Haïssinsky (M.), Magat (M.) et Vermeil (C.). — *J. phys.* et *Le Radium*, 1953, **14**, 687.

(5) Chapiro (A.), Durup (J.) et Grosmangin (J.). — *J. Chim. Phys.*, 1953, **50**, 482.

(6) Coleby (B.). — *Farad. Soc. Disc.*, 1952, **12**, 125.

(7) Cronheim (G.) et Gunther (P.). — *Z. phys. Chem.*, 1930, **B-9**, 201.

(8) Dainton (F. S.) et Miller (N.). — *Proc. Int. Congr. Pure Appl. Chem.*, London, 1947, **1**, 77.

(9) Dainton (F. S.) et Sutton (H. C.). — *Trans. Farad. Soc.*, 1953, **49**, 1011.

(10) Dewhurst (H. A.). — *Trans. Farad. Soc.*, 1953, **49**, 1174.

(11) Fricke (H.). — *Symp. on Chemistry and Physics of Radiation. dosimetry.* Maryland, septembre 1950.

(12) Haïssinsky (M.) et Lefort (M.). — *J. Chim. phys.*, 1951, **48**, 1.

(13) Haïssinsky (M.) et Magat (M.). — *C. R.*, 1951, **233**, 954.

(14) Krenz (F. H.) et Dewhurst (H. A.). — *J. Chem. Phys.*, 1949, **17**, 1337.

(15) Lea (D. E.). — *Actions of Radiations on living cells.* New-York, 1947 (pages 42 et 57).

(16) Lefort (M.). — *J. chim. phys.*, 1950, **47**, 776.

(17) Magee (J. L.). — *J. Am. Chem. Soc.*, 1951, **73**, 3270.

(18) Russel (K. E.) et Tobolsky (A. V.). — *J. Am. Chem. Soc.*, 1953, **75**, 5052.

(19) Samuel (A. H.) et Magee (J. L.). — *J. Chem. Phys.*, 1953, **21**, 1080.

(20) Schulte (J. W.), Suttle (J. F.) et Wilhelm (R.). — *J. Am. Chem. Soc.*, 1953, **75**, 2222.

(21) Warren (J. W.), Hopwood (W.) et Craggs (J. D.). — *Proc. Phys. Soc.*, 1950, **63**, 180.

MÉTHODE DE MESURES CHIMIQUE ET PHYSIQUE BASÉE SUR LA RÉPARTITION DES DÉSINTÉGRATIONS RADIOACTIVES

par Mme A. HEE et P. KELLER
Institut de Physique du Globe, Strasbourg.

Manuscrit reçu le 19-2-54

SOMMAIRE

L'étude systématique de la répartition des rayons alpha provenant de la désintégration d'un dépôt de Ra (E + F) sur lame de nickel a mis en évidence l'existence de courants qui s'établissent dans un fluide au contact immédiat d'un obstacle en mouvement. Il en résulte une application en Mécanique des Fluides. En outre, l'étude de la répartition des désintégrations radioactives peut être utilisée en électrochimie dans des expériences cinétiques de dépôts électrolytiques des radioéléments et en physique dans des expériences de sédimentation des radiocolloïdes.

1. Introduction.

Au cours de notre travail (1) sur la constante de désintégration β du K^{40} nous avons cherché à obtenir une grande précision dans la détermination de la géométrie d'un tube compteur.

L'étalon utilisé est un dépôt spontané de Ra (E + F) sur une lame de nickel. Le détail de la préparation chimique est donné dans la note citée plus haut. La quantité initiale de RaE déposée sur la lame de nickel est déterminée par l'intermédiaire de l'activité α du polonium résultant simultanément de la désintégration du RaE et de la quantité de Po déposée en même temps que le RaE.

L'activité α du polonium a été mesurée à l'aide de plaques ILFORD C_2 50 μ mises en contact à des époques différentes et pendant des temps connus, avec la plaque de nickel activée, méthode proposée par DELANEY (2). L'équation classique correspondant à l'évolution de deux substances en filiation permet de déterminer la quantité initiale d'atomes de RaE désintégrés si on connaît avec précision le nombre d'atomes de RaF désintégrés à une époque donnée. Il faut donc compter le nombre de rayons α inscrits dans l'émulsion photographique avec une grande précision. Le comptage se fait directement sur la plaque à l'aide d'un microscope. Les dimensions de la plaque ne permettent pas une prospection champ par champ de microscope (un grossissement de 570 conduirait à la lecture d'environ 4.10^4 champs). Il est par conséquent indispensable d'étudier la distribution des trajets α sur la lame de nickel pour en déduire une méthode rapide de sommation.

2. Conditions expérimentales de nos dépôts spontanés.

Nous n'avons, au cours de nos expériences, utilisé que des dépôts de Ra(E + F) sur nickel.

On plonge, à une température donnée (80° environ), une lame de nickel dans une solution aqueuse contenant des ions de Ra(E + F) ; on observe un dépôt spontané de radioéléments sur la lame. Comme nous ne voulions que de faibles activités, nous n'avons utilisé que des solutions de faible concentration en atomes de Ra(E + F). La quantité d'atomes actifs déposés devient rapidement suffisante.

Les lames de nickel employées ont pour dimensions 2 × 6 × 1/100 cm. Le dépôt actif ne se fait que sur l'une des faces, l'autre étant protégée par de l'araldite (condition particulière due à notre souci de déterminer la géométrie d'un tube compteur). Elles sont placées dans des tubes cylindriques de diamètre 2,4 cm. environ, à fond rond, renfermant la solution de Ra(E + F). Une petite languette (0,5 × 1 cm) du bord supérieur permet de maintenir la lame à 1 cm. du fond et à 0,5 cm du niveau de la solution. Parmi tous les facteurs qui règlent la formation des dépôts, nous n'en considérons qu'un seul : l'agitation que nous avons fait varier dans le but d'obtenir des dépôts réguliers donnant ensuite, autant que possible, des rayons α répartis uniformément.

1° *Méthode dynamique.* — L'agitation de la solution contenant les ions radioactifs est un facteur important, il doit assurer au cours du dépôt une concentration uniforme à l'intérieur de la solution.

Pour favoriser nos dépôts spontanés, il était apparemment normal d'agiter la solution en faisant tourner nos lames de nickel autour de leur axe longitudinal médian.

Les courbes de la figure 1 sont relatives à deux lames de nickel F et E que l'on a fait tourner dans la solution de Ra(E + F). La répartition des atomes actifs déposés est liée à la répartition des rayons α sur deux plaques ILFORD mises en contact avec les deux sources radioactives. Les courbes 1 résultent d'une étude systématique de la source F suivant la largeur, par bandes espacées d'un centimètre les unes des autres.

Les courbes 2 sont relatives à la source E étudiée en considérant trois régions suivant la longueur, deux aux extrémités et une au milieu. Les courbes de répartition transversale des rayons α sont analogues pour les deux lames de nickel F et E, c'est-à-dire qu'il existe un minimum situé vers le centre de la lame. Pour ces deux sources, les minima se trouvent sensiblement sur une droite inclinée qui représente, sans doute, l'axe de rotation mal centré par rapport à la lame.

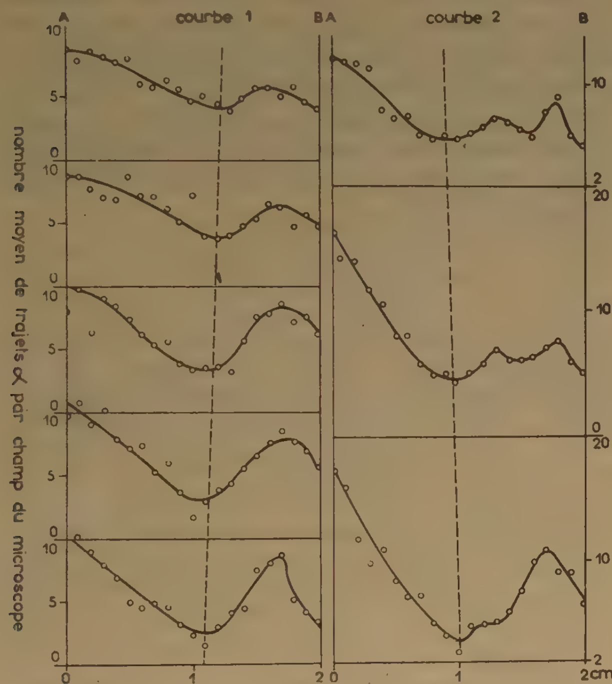


Fig. 1. — Méthode dynamique.

Les courbes 1 et 2 mettent aussi en évidence, par leur asymétrie, le bord d'attaque A et le bord de fuite B relatifs à la face activée des lames. La légère irrégularité perceptible en M, sur les courbes 2, ne peut être expliquée à coup sûr ; elle résulte probablement d'une faible déformation de la lame. Cette constatation laisse deviner des possibilités de prospection très poussée au sujet des divers facteurs agissant sur la régularité des dépôts.

2° *Méthode statique.* — La somme de tous les rayons α produits par les dépôts obtenus en faisant tourner les lames de nickel dans la solution était trop difficile à réaliser. Pour notre travail, nous ne cherchions pas à obtenir, comme dans les problèmes d'électrochimie des radioéléments, des dépôts se formant régulièrement dans un temps plus ou moins long, mais un dépôt presque instantané aussi régulier que possible. Nous eûmes ainsi l'idée d'avoir de tels dépôts en plongeant, sans agiter, les lames dans la solution des ions Ra(E + F). Les courbes de la figure 2 montrent les variations dans le sens transversal du nombre des rayons α relevés dans l'émulsion photographique d'une plaque mise en contact avec une source préparée par cette méthode statique. Il ne reste plus que les variations dues aux fluctuations radioactives. Les variations, dans le sens longitudinal de la lame, ne sont appréciables que dans le cas de concentrations fortes pour lesquelles le temps d'immersion est faible (1 minute).

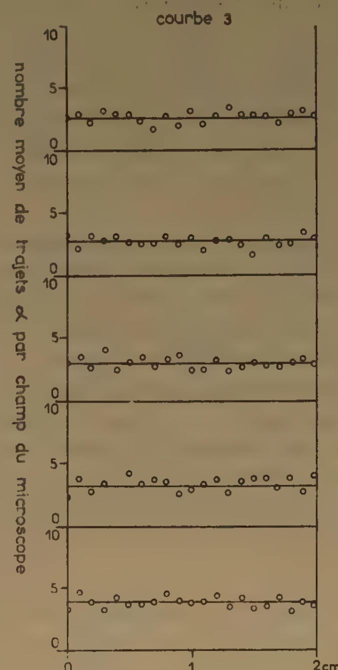


Fig. 2. — Méthode statique.

3. Applications.

1° *En mécanique des fluides.* — Un dépôt spontané de radioélément peut mettre en évidence l'existence des courants qui s'établissent dans un fluide au contact immédiat d'un obstacle en mouvement.

Antérieurement ([3]), nous avons indiqué les divers facteurs à déterminer pour faire une étude quantitative du phénomène.

2° *En électrochimie.* — L'utilisation des plaques photographiques dans les études d'électrochimie des radioéléments a porté particulièrement sur la mesure de la longueur dans la gélatine des rayons α du polonium. Ceux-ci provenaient d'atomes déposés sur or et sur argent pour des concentrations différentes de la solution ([4]). Les auteurs, A. Coche, Mme Faraggi, MM. Avignon et Haïssinsky, signalent cependant un cas particulier de répartition, en « étoiles », d'atomes de polonium au milieu d'un grand nombre d'atomes répartis uniformément ([5]), répartition probablement en relation avec la structure et l'état de la surface. Mais l'effort de ces chercheurs a porté principalement sur le raccourcissement apparent des trajets α du polonium déposé.

L'étude de l'électrode, par la méthode photographique, au cours des expériences cinétiques des dépôts électrolytiques des radioéléments, pourrait peut-être mettre en évidence l'existence et la localisation des centres actifs prévus par Haïssinsky ([6]) et dont l'importance est particulièrement mise en valeur dans un travail de A. Coche ([7]).

Les surfaces totales des sources que nous avons réalisées n'ont pas été systématiquement prospectées et pour une dizaine de dépôts spontanés sur nickel, nous n'avons trouvé qu'une seule lame portant, près d'un bord, un centre étoilé. La densité en α y est dix fois plus grande qu'en moyenne sur toute la surface.

3° *En physique.* — On peut songer à utiliser l'évaluation numérique des atomes radioactifs désintégrés dans des études de répartition verticale des atomes d'une solution. Evidemment, les solutions ioniques de polonium, de RaD ou de RaE ne pourraient être utilisées car la formule élémentaire de nivellement barométrique ne s'applique pas aux solutions d'électrolytes. Mais dès 1913, Paneth ([8]) montra que le polonium et le RaE, en solution aqueuse diluée, en milieu faiblement acide ou ammoniacal, se trouve à l'état colloïdal.

Les expériences seraient analogues à celles faites par Lachs et Wertenstein ([9]) pour les études de sédimentation des atomes de polonium.

D'après Haïssinsky ([10]), ces questions ont donné lieu à de nombreux travaux. L'état colloïdal du polonium dans certaines conditions de formation n'est plus douteux, mais les dimensions des grains, surtout dans le cas de radiocolloïdes, sont soumises à l'action d'un grand nombre de facteurs d'autant plus difficiles à étudier que les systèmes constitués sont invisibles. « On sait cependant qu'à partir d'une certaine valeur de concentration du sol les dimensions des grains colloïdaux augmentent avec cette concentration ([10]). »

Actuellement, le microscope électronique, qui décèle des particules de l'ordre de 100 Å, pourrait peut-être permettre de préciser les conditions du problème. La présence très probable des « étoiles » signalées plus haut ([4]) et l'obtention de solutions colloïdales formées de grains, d'une part, uniformes et d'autre part, assez gros sans être trop actifs pour que les trajets α puissent être facilement comptés, sont autant de difficultés à prévoir.

Quoi qu'il en soit, nous avons l'intention de tenter ces expériences en y associant la méthode photographique pour déterminer la répartition des atomes aux différents niveaux.

BIBLIOGRAPHIE

(1) Mme A. Hée, MM. A. Coche, P. Keller, M. Jarovoy et Mlle M. Wack. — *Ann. de Géophys.*, (1954), **10**, 2-25.
(2) C. Delaney. — *Sci. Proc. Dublin Soc.* (1951), **25**, 251-294.
(3) Mme A. Hée et P. Keller. — *C.R.A.S.* (1954), **238**, 44-46.
(4) A. Coche, Mme Faraggi, MM. Avignon et M. Haïssinsky. — *J. Phys.* (1949), **10**, 312-318.
(5) M. Haïssinsky, Mme Faraggi et A. Coche. — *Trans. Farad. Soc. electrode Process* (1947), 192.
(6) M. Haïssinsky. — *Electrochimie des substances radioactives et des solutions extrêmement diluées.* Hermann (1946).
(7) A. Coche. — *Etude des dépôts électrolytiques en solution très diluée.* Thèse Doct. Sci. Phys., Paris (1951).
(8) F. Paneth. — *Koll. Zeits.*, (1913), **13**, 1 et 297.
(9) H. Lachs, M. Wertenstein. — *Phys. Zeits.*, (1922), **23**, 319-322.
(10) M. Haïssinsky. — *Les radiocolloïdes.* Hermann, Paris, (1934).

INFLUENCE DE L'HYBRIDATION ET DE LA LONGUEUR DE LA LIAISON SUR LES INCRÉMENTS DE POLARISABILITÉ

Mme S. RÉGNIER et J. RÉGNIER
(Chimie Théorique, Faculté des Sciences de Nancy)

Manuscrit reçu le 27-2-54

SOMMAIRE

En relation avec un travail sur la polarisabilité de la double liaison éthylénique, on étudie l'influence de la longueur de la liaison et de l'hybridation sur la réfractivité de la liaison par électrons σ dans C_2H_4 et C_2H_6.

Lorsque l'on cherche à représenter la réfractivité moléculaire d'une molécule à partir des incréments de réfractivité, il n'est généralement pas tenu compte de la variation possible de ces incréments avec la longueur et le type de liaison.

Il est intéressant par exemple de se demander si l'incrément de simple liaison C-C dans C_2H_4 a la même valeur dans C_2H_6. Dans le cas contraire, il y aura lieu d'en tenir compte dans la valeur attribuée à l'incrément de double liaison éthylénique.

Pour poser le problème d'une façon générale, considérons un système atomique ou moléculaire qui, dans l'état fondamental, est représenté par une fonction d'onde Ψ_0 solution de

$$H_0 \Psi_0 = E_0 \Psi_0$$

Si un tel système est alors perturbé par l'application d'un champ électrique uniforme $\vec{f}$, l'énergie du nouvel état est définie par le minimum de l'intégrale :

$$E = \int \Psi^* \left[H_0 - e \vec{f} \cdot \sum_{\nu} \vec{r}_\nu \right] \Psi \, d\tau = E_0 - \tfrac{1}{2} \bar{\alpha} f^2 \qquad (1)$$

$\bar{\alpha}$ est la polarisabilité moyenne de la liaison et $\vec{r^\nu}$ le rayon vecteur du $\nu^{\text{ème}}$ électron de liaison. En première approximation, l'influence des électrons des couches profondes est traduite par l'introduction d'une charge d'écran.

Si nous prenons pour Ψ uniquement la partie de la fonction d'onde qui intéresse la liaison C-C, réalisée par les deux électrons $2p\sigma$, la relation (1) nous permet de calculer la polarisabilité de la liaison C-C.

Pour résoudre cette équation, nous emploierons une méthode exposée au Congrès International de Spectroscopie de juin 1953 ([1], [2]), et dont nous nous bornons à rappeler les résultats. Cette méthode consiste à prendre comme fonction perturbée Ψ une fonction de la forme :

$$\Psi = C \left[\Psi_0 + \lambda \sum_{q=x,y,z} (\Psi_1)_q \right]$$

avec :

$$(\Psi_1)_q = \frac{\sum_{\nu} q_\nu}{K_q}$$

Dans le cas de la simple liaison de l'éthane et de l'éthylène $\nu = 2$ et :

$$(\Psi_1)_q = \left(\frac{q_1 + q_2}{K_q} \right) \Psi_0 \qquad (2)$$

Dans ces conditions, l'équation (1) est séparable :

$$E_z = c^2 \int \left[\Psi_0^* + \lambda \frac{z_1 + z_2}{K_2} \Psi_0^* \right] [H_0 - ef_z (z_1 + z_2)] \left[\Psi_0 + \lambda \frac{z_1 + z_2}{K_2} \Psi_0 \right] d\tau = E_{0_z} - \tfrac{1}{2} \alpha_z f_z^2$$

Et nous avons deux relations identiques en x et en y. Les calculs étant les mêmes dans les trois cas, nous ne considérerons que les expressions en z.

L'origine est prise au milieu de la distance C-C. Elle devient alors centre de symétrie pour Ψ_0, ce qui entraîne :

$$\iint (z_1 + z_2) \Psi_0^2 \, d\tau_1 \, d\tau_2 = 0$$

La normation de (2) donne

$$K_z^2 = \iint (z_1 + z_2)^2 \Psi_0^2 \, d\tau_1 \, d\tau_2$$

La condition de minimum :

$$\frac{\partial E}{\partial \lambda} = 0$$

conduit alors à la relation :

$$\alpha_z = \frac{8 \pi^2 m e^2}{h^2} K_z^4 = \frac{2 K_z^4}{a_0} \qquad (4)$$

a_0 étant le rayon de l'orbite 1s de l'hydrogène. La polarisabilité moyenne :

$$\bar{\alpha} = \frac{\alpha_x + \alpha_y + \alpha_z}{3} = \frac{2}{3\,a_0}\,(K_x^4 + K_y^4 + K_z^4) \qquad (5)$$

conduit à l'incrément de polarisabilité de la liaison C-C :

$$R\,(C-C) = \frac{4\pi}{3}\,N\,\bar{\alpha} = \frac{4\pi N}{3}\;\frac{2}{3\,a_0}\,(K_x^4 + K_y^4 + K_z^4) \qquad (6)$$

Le calcul de R(C-C) se ramène donc à celui des intégrales K_x^2, K_y^2 et K_z^2 qui, par l'intermédiaire de (3), sont obtenues dès qu'on se donne Ψ_0.

Dans le cas de l'éthane et de l'éthylène, nous supposons qu'il est correct de prendre les liaisons σ purement covalentes de sorte que Ψ_0 aura la forme :

$$\Psi_0 = \frac{1}{\sqrt{2\,(1 + S^2)}}\,(a_1\,b_2 + a_2\,b_1) \qquad (7)$$

a et b représentent les deux orbitales atomiques attachées aux deux atomes de carbone A et B. S est leur intégrale de recouvrement. Les indices 1 et 2 sont relatifs aux deux électrons de la liaison.

Introduisant cette valeur de Ψ_0 dans (3) et ayant égard à la symétrie du système, il vient :

$$K_z^2 = \frac{1}{2\,(1+s^2)}\,S^2\,(z_1^2 + z_2^2 + 2\,z_1\,z_2)\,(a_1^2\,b_2^2 + a_2^2\,b_1^2 + 2\,a_1\,a_2\,b_1\,b_2)\,d\tau_1\,d\tau_2$$

$$K_z^2 = \frac{2}{(1 + S^2)}\,[C_z^2 - \eta_z^2 + S\,B_z^2]$$

où l'on a posé :

$$C_z^2 = \int z_a^2\,a^2\,d\tau \qquad (9)$$

$$\eta_z = \int z_a\,a^2\,d\tau \qquad (10)$$

$$B^2_z = \int z^2\,a\,b\,d\tau \qquad (11)$$

Ces intégrales n'intéressant que l'un quelconque des électrons, on a supprimé les indices 1 et 2 désormais inutiles. Pour les intégrales (9) et (10), on a déplacé l'origine des axes et l'indice a indique que l'origine est prise maintenant sur l'atome de carbone A.

Le calcul des K^2 exige ainsi l'évaluation de S, C^2, η et B^2, et cela pour chacune des coordonnées x, y et z. Prenant alors l'axe Oz confondu avec l'axe de la liaison C-C, la partie des orbitales tétraédrales intéressant la liaison σ dans C_2H_6 s'écrit :

$$a = \tfrac{1}{2}\,[(2s)_a + \sqrt{3}\,(2p_z)_a]$$

$$b = \tfrac{1}{2}\,[(2s)_b - \sqrt{3}\,(2p_z)_b]$$

Dans le cas de C_2H_4, a et b sont les branches d'une orbitale trigonale et s'écrivent :

$$a = \frac{1}{\sqrt{3}}\left[(2\,s)_a + \sqrt{2}\,(2p_z)_a\right]$$

$$b = \frac{1}{\sqrt{3}}\left[(2\,s)_b - \sqrt{2}\,(2p_z)_b\right]$$

dans les deux cas :

$$(2s)_a = N\,r_a\,e^{\frac{Z\,r_a}{2\,a_0}} \qquad (2p_z)_a = N\sqrt{3}\;z_a\,e^{-\frac{Z\,r_a}{2\,a_0}}$$

sont des orbitales atomiques de Slater où Z est la charge nucléaire corrigée de l'effet écran et :

$$N^2 = \frac{1}{4\,!\,4\pi}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^5$$

est une constante de normation.

Les intégrales C^2 et η se calculent aisément. On trouve pour l'éthane :

$$c^2_x = c^2_y = 7\left(\frac{a_0}{Z}\right)^2 \qquad c^2_z = 16\left(\frac{a_0}{Z}\right)^2$$

$$\eta_x = \eta_y = 0 \qquad \eta_z = \frac{5}{2}\,\frac{a_0}{Z}$$

pour l'éthylène :

$$c^2_x = c^2_y = \frac{22}{3}\left(\frac{a_0}{Z}\right)^2 \qquad c^2_z = \frac{46}{3}\left(\frac{a_0}{Z}\right)^2$$

$$\eta_x = \eta_y = 0 \qquad \eta_z = \frac{10\sqrt{2}}{3\sqrt{3}}\,\frac{a_0}{Z}$$

Les intégrales S et B^2, où interviennent simultanément les coordonnées des deux atomes de carbone, exigent le passage aux coordonnées elliptiques ξ η et θ, et s'expriment toutes en fonction des intégrales :

$$A^{(k)} = \int \xi^k\,e^{-p\xi}\,d\xi$$

où $p = \frac{Z}{a_0}\,\frac{R}{2}$, et dont la solution est donnée ([3]) par :

$$A^{(k)} = e^{-p}\left[\sum_{\mu=1}^{k+1} \frac{k\,!\;p^{-\mu}}{(k-\mu+1)\,!}\right]$$

On trouve ainsi pour l'éthane :

$$S = \frac{1}{2}\,\frac{1}{4\,!}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^5\left(\frac{R}{2}\right)^5\left[-A^{④} + 2\,A^{③} + \frac{76}{15}\,A^{②} - \frac{2}{5}\,A^{①} - \frac{7}{5}\,A^{0}\right]e^{-p}$$

$$B^2_x = B^2_y = \frac{1}{2}\,\frac{1}{4\,!}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^5\left(\frac{R}{2}\right)^7\left[-\frac{2}{15}\,A^{⑥} + \frac{4}{5}\,A^{⑤} + \frac{178}{105}\,A^{④} - \frac{32}{35}\,A - \frac{194}{105}\,A^{②} + \frac{4}{35}\,A^{①} + \frac{2}{7}\,A^{0}\right]e^{-p}$$

$$B^2_z = \frac{1}{2}\,\frac{1}{4\,!}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^5\left(\frac{R}{2}\right)^7\left[-\frac{11}{15}\,A^{⑥} + \frac{2}{5}\,A^{⑤} + \frac{68}{35}\,A^{④} - \frac{6}{35}\,A^{③} - \frac{29}{35}\,A^{②}\right]e^{-p}$$

pour l'éthylène :

$$S = \frac{1}{3}\frac{1}{4!}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^5\left(\frac{R}{2}\right)^5\left[-A^{\textcircled{4}} + 4\frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}}A^{\textcircled{3}} + \frac{98}{15}A^{\textcircled{2}} - \frac{4\sqrt{2}}{5\sqrt{3}}A^{\textcircled{1}} - \frac{9}{5}A^{\textcircled{0}}\right]e^{-p}$$

$$B^2_x = B^2_y = \frac{1}{3}\frac{1}{4!}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^5\left(\frac{R}{2}\right)^7\left[-\frac{1}{15}A^{\textcircled{6}} + \frac{8\sqrt{2}}{5\sqrt{3}}A^{\textcircled{5}} + \frac{221}{105}A^{\textcircled{4}} - \frac{64\sqrt{2}}{35\sqrt{3}}A^{\textcircled{3}} - \frac{253}{105}A^{\textcircled{2}} + \frac{8\sqrt{2}}{35\sqrt{3}}A^{\textcircled{1}} + \frac{13}{35}A^{\textcircled{0}}\right]e^{-p}$$

$$B^2_z = \frac{1}{3}\frac{1}{4!}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^5\left(\frac{R}{2}\right)^7\left[-\frac{13}{15}A^{\textcircled{6}} + \frac{4\sqrt{2}}{5\sqrt{3}}A^{\textcircled{5}} + \frac{86}{35}A^{\textcircled{4}} - \frac{12\sqrt{2}}{35\sqrt{3}}A^{\textcircled{3}} - \frac{37}{35}A^{\textcircled{2}}\right]e^{-p}$$

En définitive, il vient pour l'éthane :

$$K^2_x = K_y^2 = 7\left(\frac{a_0}{Z}\right)^2 + S\,B^2_x$$

$$K^2_z = \frac{39}{4}\left(\frac{a_0}{Z}\right)^2 + S\,B^2_z$$

pour l'éthylène :

$$K^2_x = K_y^2 = \frac{22}{3}\left(\frac{a_0}{Z}\right)^2 + S\,B^2_x$$

$$K^2_z = \frac{214}{27}\left(\frac{a_0}{Z}\right)^2 + S\,B^2_z$$

Les calculs numériques ont été effectués avec les données suivantes :

Ethane	$Z = 3{,}25$	$R = 1{,}54$ Å
Ethylène ...	$Z = 3{,}25$	$R = 1{,}34$ Å

On obtient :

TABLEAU I

	Ethane	Ethylène
$C_x^2.10^{16}$	0,1856	0,1944
$C_z^2.10^{16}$	0,4240	0,4065
$\gamma_z^2.10^{16}$	0,1656	0,1964
$B_x^2.10^{16}$	0,1407	0,1666
$B_z^2.10^{16}$	0,0475	0,0448
S	0,6481	0,7153
$\alpha_x.10^{24}$	0,5748	0,6504
$\alpha_y.10^{24}$	0,5748	0,6504
$\alpha_z.10^{24}$	0,6270	0,5642
$\bar{\alpha}.10^{24}$	0,5922	0,6217
R(C-C)	1,50	1,58

L'accord avec la valeur 1,62 donnée dans les tables de LANDOLT (4), peut être considéré comme excellent étant donnée la forme très simple des fonctions d'onde utilisées.

Par suite de la complexité des formules, on ne peut guère juger de l'influence de la valeur de R et Z qu'en faisant le calcul numérique. Le calcul précédent semble montrer que la valeur de la distance internucléaire ne joue qu'un rôle secondaire. Par contre, on verrait aisément que l'influence de Z est considérable.

Comme le problème général de la polarisation des liaisons fera l'objet d'une publication ultérieure, nous ne chercherons pas ici à discuter complètement les résultats précédents. Remarquons toutefois qu'en principe, on n'est pas fondé à utiliser la même charge d'écran dans le cas de l'atome de carbone libre, dans le cas du carbone trigonal et dans le cas du carbone tétraédral. En effet, par suite de la plus grande extension des orbitales hybrides, on peut penser que l'effet écran des électrons $2s\sigma$ (tétra) $2p\sigma$ (tétra) entre eux est moins important dans C_2H_6 que celui des électrons $2s$ et $2p$ dans le carbone, ce qui tendrait donc à augmenter Z. Cet effet serait encore plus accentué dans le cas des orbitales trigonales par suite de l'extension encore plus grande des orbitales portant les électrons $2p\pi$ (tri), qui verraient ainsi diminuer leur participation à l'effet écran sur les électrons $2p\sigma$ (tri). Ainsi, la charge Z augmenterait quand on passe de C_2H_6 à C_2H_4, d'où diminution de la différence 0,08 existant entre la polarisabilité des deux liaisons trigonale et tétraédrale.

Remarquons, pour terminer, que cette petite différence entre les polarisabilités de liaison provient d'une compensation entre les polarisabilités α_{xx} et α_{yy} perpendiculaires à la liaison et la polarisabilité α_{zz} parallèle à la liaison. Le tableau I montre que α_{zz} diminue de $0{,}0628.10^{-24}$ quand on passe de C_2H_6 à C_2H_4. Par contre, $\alpha_{xx} = \alpha_{yy}$ augmente de $0{,}0756.10^{-24}$ dans les mêmes conditions.

Qu'il nous soit permis de remercier M. le Professeur BARRIOL qui nous a indiqué ce travail et n'a cessé de nous accorder aide et conseils.

BIBLIOGRAPHIE

(1) J. BARRIOL et J. RÉGNIER. — *Congrès Internat. Spectroscopie*, Paris, juin 1953, en cours de publication.

(2) J. BARRIOL et J. RÉGNIER. — *C. R. Acad. Sc.*, Paris, 1953, tome 237, p. 307.

(3) Voir par exemple EYRING, WALTER et KIMBALL. — *Quantum Chemistry*, p. 389 ou MULLIKEN, RIEKE, ORLOFF et ORLOFF. — *Journ. Chem. Phys.*, 1949, vol. 17, p. 1248.

(4) LANDOLT-BŒRNSTEIN. — *Tabellen-6, Auflage-1, Band-3 Teil*, p. 513 ou WANG. — *Journ. Chem. Phys.*, 1939, 7, 1012.

DENBIGH. — *Trans. Far. Soc.*, 1940, 36, 936.

QUELQUES PARTICULARITÉS DES ÉQUILIBRES DE PHASES DU SYSTÈME GÉLATINE-GOMME ARABIQUE-EAU

par D. BOURGOIN ET M. JOLY

(Service de Chimie Physique. — Institut Pasteur, Paris)

Manuscrit reçu le 1-3-54

RÉSUMÉ

Les mélanges de gélatine, de gomme arabique et d'eau pour des compositions voisines de celles pour lesquelles il y a démixtion en deux phases liquides se présentent sous l'aspect d'une solution trouble. Les systèmes correspondants sont constitués par des gouttelettes microscopiques de solution concentrée en suspension stable au sein d'une solution diluée. Le présent travail a pour but de déterminer les limites précises du domaine d'existence de ces suspensions en fonction de la concentration des constituants et du pH de ces mélanges.

Introduction.

Divers auteurs [1, 2, 3] ont déjà étudié les mélanges de gélatine, de gomme arabique et d'eau. Ceux-ci, suivant leur composition, se présentent sous l'aspect d'une seule ou de deux phases liquides. Au cours d'une étude de la biréfringence d'écoulement de mélanges ne présentant qu'une seule phase macroscopique [4], on a constaté un comportement spécial à l'intérieur d'un domaine voisin de la région pour laquelle il y a séparation en deux phases.

Le système gélatine-gomme arabique-eau se présente généralement sous l'aspect d'une ou de deux phases liquides parfaitement transparentes ; toutefois certains mélanges semblant constitués par une seule phase macroscopique sont plus ou moins troubles. L'examen au microscope montre que certaines seulement des solutions correspondantes contiennent de très petites gouttelettes. Par contre, par centrifugation, on peut dans tous les cas obtenir la séparation d'une seconde phase macroscopique de faible volume, les deux phases étant alors parfaitement transparentes. Par contre, en absence de centrifugation, les systèmes correspondants sont très stables et le trouble subsiste.

Tout se passe donc comme si on était en présence de systèmes formés par des gouttelettes microscopiques ou submicroscopiques, riches en gélatine et en gomme arabique, en suspension stable dans une solution plus diluée. Il est à noter qu'un comportement analogue est observé avec des solutions de sérum-albumine à des pressions élevées [5]. Un phénomène de même type semble se produire dans le cas de l'acétate de cellulose en solution dans des mélanges de chloroforme et d'alcool éthylique ; dans ces derniers systèmes la zone de turbidité apparaît sur les diagrammes entre une région à une seule phase isotrope et une région à une seule phase anisotrope, mais, probablement à cause de l'extrême viscosité du système, la démixtion ne peut jamais se produire, ni spontanément ni par centrifugation [6]. De même, dans le cas des systèmes abiétate de potassium-chlorure de potassium-eau une zone de turbidité stable est voisine du domaine de démixtion entre une phase isotrope et une phase anisotrope [7].

Le but du présent travail est de délimiter avec précision, pour le système gélatine-gomme arabique-eau, les frontières des domaines d'équilibre de deux phases liquides isotropes, soit macroscopiques toutes les deux, soit l'une macroscopique, l'autre microscopique dispersée au sein de la précédente.

Méthode expérimentale.

Les échantillons utilisés sont les suivants :

Gélatine ROUSSELOT chimiquement pure, déminéralisée (teneur en cendre 0,03 %, en protéines 99 %).

Gomme arabique à usage pharmaceutique dont on a éliminé les impuretés les plus grossières par centrifugation ; cette gomme contient des sels minéraux (2,5 % environ de cendres dont généralement CaO 50 %, KOH 35 %, MgO 15 %).

Le mode opératoire employé est le suivant :

1) On prépare des solutions-mères de gélatine et de gomme arabique dont on ajuste le pH par addition d'acide sulfurique ou de soude. La solution de gomme arabique laissée douze heures à la glacière est à nouveau centrifugée pour éliminer un précipité possible de SO_4Ca. L'eau distillée utilisée est amenée au pH désiré par addition d'acide ou de base. Le pH de toutes ces solutions est contrôlé électrométriquement.

2) Comme les solutions de gélatine peuvent évoluer à température ordinaire vers le gel et que d'autre part la gélatine s'hydrolyse rapidement si la température devient plus élevée, les mélanges sont maintenus à une température de 40° pendant 24 heures. On a vérifié toutefois qu'entre 30° et 50° l'aspect et le volume des phases en présence dépendent très peu de la température.

3) On réalise des séries de mélanges contenant une quantité constante de gélatine à laquelle on ajoute différentes quantités de gomme arabique et l'on complète le volume total des mélanges à une valeur constante par addition d'eau distillée. La concentration des mélanges en gomme arabique varie ainsi entre 0,0001 % et 10 %.

Comportement général des mélanges.

Les mélanges d'une série correspondant à une concentration moyenne en gélatine présentent divers aspects suivant la concentration en gomme arabique. Ainsi pour des concentrations croissantes de celles-ci, les premiers tubes ne contiennent qu'une seule phase transparente puis à partir d'une concentration définie une opacité apparaît et se renforce jusqu'à ce qu'on arrive à une concentration telle que les mélanges se séparent en deux phases parfaitement transparentes (l'inférieure étant la plus concentrée en gomme et gélatine). La concentration en gomme arabique continuant à augmenter, au-dessus d'une concentration également définie la phase inférieure disparaît et la phase restante présente une opacité qui diminue rapidement si la concentration en gomme arabique croît à nouveau.

Des mélanges plus concentrés en gélatine ou au contraire plus dilués en celle-ci ne se séparent pas en deux phases macroscopiques quelle que soit la concentration en gomme arabique sans pour cela que le domaine où apparaît l'opacité cesse d'exister. Par contre pour des concentrations plus extrêmes en gélatine, on n'observe plus qu'une seule phase toujours parfaitement transparente. On pourrait faire une description analogue en maintenant la quantité de gomme arabique constante et en faisant varier la quantité de gélatine ajoutée. De même si on considère un mélange de composition fixe en gélatine et en gomme arabique et que l'on fasse varier le pH, on met en évidence un comportement absolument analogue aux précédents.

La construction d'un diagramme de phase permet une représentation commode des propriétés des mélanges étudiés.

Etablissement du diagramme.

Nous caractériserons les mélanges par le nombre, la transparence ou l'opacité des phases présentes. Pour construire le diagramme des systèmes étudiés, il suffit d'indiquer sur un graphique l'aspect des mélanges en fonction des concentrations respectives de leurs constituants ; on délimite ainsi des zones à l'intérieur desquelles les différents mélanges ont le même aspect. L'étendue de ces zones n'est pas la même si l'on opère en présence d'électrolytes et varie avec la concentration de ceux-ci. Parmi eux, les acides et les bases ont un effet très marqué par suite des variations du pH des mélanges qu'ils provoquent.

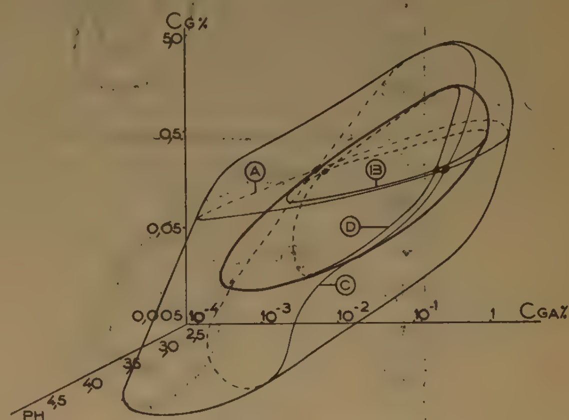


Fig. 1. — Diagramme de phases du système gélatine-gomme arabique-eau. T = 40°. C_g : concentration en gélatine. C_{gA} : concentration en gomme arabique. La surface intérieure représente la frontière entre la zone de démixtion en deux phases et la zone de trouble ; la surface extérieure représente la frontière entre la zone de trouble et la région à une seule phase. A et B : section de ces deux surfaces par le plan C_g = 0,5 %. C et D : section de ces deux surfaces par le plan pH = 3.5.

La figure 1 représente le diagramme général obtenu en indiquant l'aspect des mélanges en fonction de leur composition en gélatine et en gomme arabique (2 paramètres) et de leur pH (3e paramètre). On délimite ainsi trois régions emboîtées, séparées par deux surfaces fermées sans point commun. La surface la plus intérieure entoure la région où les mélanges se séparent spontanément en deux phases macroscopiques transparentes. Dans la région comprise entre les deux surfaces les mélanges contiennent une phase finement dispersée au sein d'une phase continue. A l'extérieur de la plus grande surface, les mélanges sont des solutions homogènes transparentes. En maintenant l'un des paramètres constant, on obtient les figures 2 et 3 qui permettent de connaître avec précision les frontières des domaines signalés plus haut.

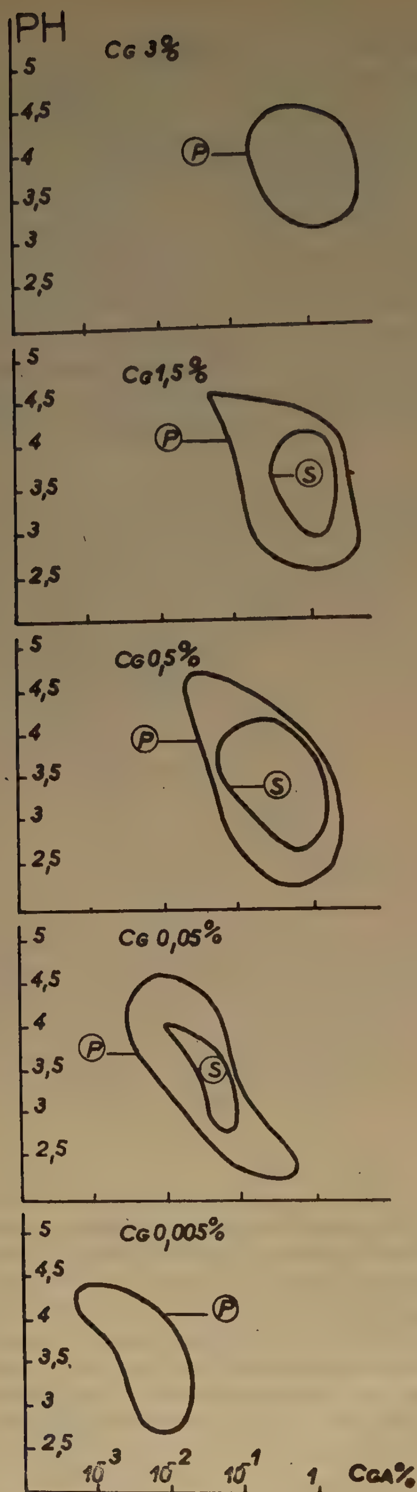


Fig. 2. — Coupe des surfaces représentées dans la figure 1 par des plans de concentration en gélatine constante. T = 40°. C_g = concentration en gélatine. C_{gA} = concentration en gomme arabique. Les courbes A et B de la figure 1 sont celles présentées ici pour C_g = 0.5 %.

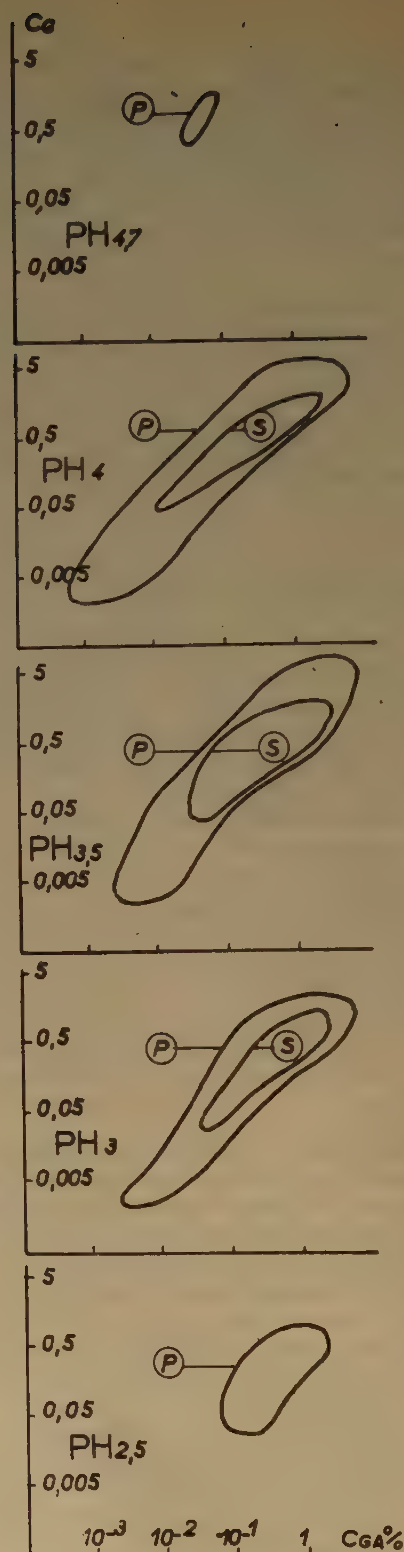


Fig. 3. — Coupe des surfaces représentées dans la figure 1 par des plans où le pH est constant. T = 40°. C_g = concentration en gélatine. C_{gA} = concentration en gomme arabique. Les courbes C et D de la figure 1 sont celles présentées ici pour pH 3,5.

BIBLIOGRAPHIE

(1) F. W. Tiebackx. — *Kolloïd Z.* (1911), **8**, 198.
(2) H. G. Bungenberg de Jong et W. A. L. Dekker. — *Kolloïd Beih* (1953), **43**, 143.
(3) D. G. Dervichian et C. Magnant. — *Bull. Soc. Chim. Biol.* (1945) **27**, 101.
(4) D. Bourgoin et M. Joly. — *Kolloïd Z.* (1954), **136**, 25.
(5) E. Barbu, J. Basset et M. Joly. — *Bull. Soc. Chim. Biol.* (1954), **36**, 323.
(6) D. G. Dervichian et C. Magnant. — *Rec. Trav. Chim.* (1952), **71**, 80.
(7) D. G. Dervichian et J. Jacob (non publié).

L'INTERACTION DES CONFIGURATIONS DANS UN BUTADIÈNE SELF-CONSISTENT

par Mme ALBERTE PULLMAN
Institut du Radium, Paris

Manuscrit reçu le 2-3-1954

RÉSUMÉ

L'interaction des configurations a été introduite sur les résultats de la méthode du champ moléculaire self-consistent pour le *s-trans* butadiène. L'interaction a pour effet d'abaisser de 2,2 *e*V l'énergie de l'état fondamental mais modifie très peu les charges électriques dans cet état. La valeur de la transition $N \rightarrow V_1$ n'est pas améliorée par l'interaction des configurations. On discute l'influence de l'interaction sur les valeurs des intensités d'absorption selon qu'on les calcule par l'opérateur longueur ou l'opérateur vitesse dipolaire.

1. Introduction.

La méthode du champ moléculaire self-consistent ([1]) a donné jusqu'ici de bons résultats en ce qui concerne les grandeurs caractéristiques de l'état fondamental des molécules, en particulier pour les valeurs du moment dipolaire ([2], [3]). On pouvait être tenté d'en conclure que la fonction d'onde du système d'électrons π obtenue par cette méthode représentait une approximation satisfaisante de la fonction d'onde de l'état fondamental puisqu'elle semblait traduire correctement la distribution des électrons. Néanmoins, un résultat troublant de COULSON et JACOBS ([4]) paraissait jeter quelque doute sur cette conclusion optimiste. Ces auteurs avaient calculé la distribution électronique dans le *trans*-butadiène, d'une part par une méthode self-consistente (*) et, d'autre part, en introduisant l'interaction des configurations sur les orbitales L.C.A.O. classiques antisymétrisées par la méthode de GOEPPERT-MAYER et SKLAR ([6]) : par les deux procédés, ils trouvaient sur les carbones des charges légèrement différentes de l'unité mais l'interaction des configurations conduisait à une polarité *inverse* de celle obtenue par la méthode self-consistente. Comme le résultat de l'interaction des configurations correspondait à une valeur plus basse de l'énergie de l'état fondamental, COULSON et JACOBS inclinaient à la préférer à celui de la méthode self-consistente. Cependant, les intégrales tri- et quadricentriques ayant été entièrement négligées par ces auteurs, approximation qui s'est révélée à plusieurs reprises ([7], [8]) modifier considérablement les résultats des calculs, surtout lorsque l'on fait un choix parmi les configurations à introduire, l'on pouvait s'interroger sur la validité réelle de leurs conclusions.

D'autre part, en ce qui concerne les transitions spectroscopiques, les résultats de la méthode self-consistente ne sont pas en bon accord numérique avec les résultats expérimentaux, tant pour les grandeurs des transitions que pour leurs intensités calculées par la méthode habituelle de l'opérateur de moment dipolaire ([2], [9], [10]). Cet état de choses n'est pas très surprenant puisque l'on sait bien que les orbitales « excitées » obtenues en minimisant l'énergie de l'état fondamental ne sont pas les meilleures possibles pour construire les configurations excitées. De plus, les séparations singulet-triplet obtenues sont généralement beaucoup trop grandes ([5]).

En présence de l'ensemble de ces résultats, on pouvait se demander quel serait l'effet d'une introduction aussi complète que possible de l'interaction des configurations *sur les résultats de la méthode self-consistente elle-même*. En considérant les résultats excellents de cette dernière méthode pour les moments dipolaires, on était tenté d'espérer que l'interaction des configurations modifierait peu l'aspect de l'état fondamental. En revanche, il n'était pas interdit de penser que cette interaction abaisserait suffisamment l'énergie des états excités pour améliorer les valeurs des transitions spectroscopiques. Cette dernière hypothèse semblait étayée par certains résultats de PARR, CRAIG et ROSS ([7]) obtenus en introduisant l'interaction des configurations sur le benzène (molécule où la symétrie impose le choix des coefficients et où, par conséquent, la méthode des orbitales moléculaires antisymétrisée est équivalente à la méthode self-consistente). Enfin, l'interaction des configurations améliorant considérablement ([4], [11], [12], [13]) les valeurs des intensités des transitions calculées par la méthode L.C.A.O. classique, on

(*) Méthode un peu différente de celle de la référence ([1]), mais donnant des résultats concordants avec les siens ([5]).

pouvait penser qu'il en serait de même ici. En dernier lieu, il était important de voir si l'on parviendrait à diminuer les grandeurs des séparations singulet-triplet.

Pour cette étude, qui est la première où l'on considère l'effet de l'interaction des configurations sur une molécule calculée par la méthode self-consistente, nous avons choisi la molécule de butadiène dont les orbitales self-consistentes ont été déterminées par Parr et Mulliken ([5]). Les calculs ont été effectués pour l'isomère *s-trans* afin de pouvoir comparer les résultats obtenus à ceux de Coulson et Jacobs. Le schéma géométrique postulé est celui de la référence (5) (fig. 1.) Les intégrales électroniques utilisées sont également celles de la référence (5). Les intégrales multicentriques n'ont pas été négligées.

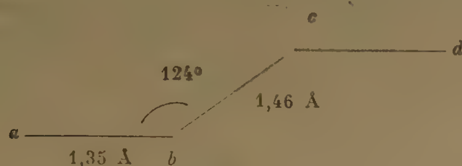


Fig. 1

2. L'état fondamental du trans-butadiène.

Rappelons que les orbitales obtenues par Parr et Mulliken en minimisant l'énergie de la configuration fondamentale du *trans*-butadiène sont les suivantes :

$$\begin{aligned}
\varphi_1 &= 0{,}3540\,(\chi_a + \chi_d) + 0{,}4687\,(\chi_b + \chi_c) \\
\varphi_2 &= 0{,}5081\,(\chi_a - \chi_d) + 0{,}4229\,(\chi_b - \chi_c) \\
\varphi_3 &= 0{,}6452\,(\chi_a + \chi_d) - 0{,}4698\,(\chi_b + \chi_c) \\
\varphi_4 &= 0{,}5343\,(\chi_a - \chi_d) - 0{,}7268\,(\chi_b - \chi_c)
\end{aligned} \qquad (1)$$

et la configuration fondamentale construite sur ces « meilleures orbitales possibles » a pour fonction d'onde :

$$\varphi_1\,\bar{\varphi}_1\,\varphi_2\,\bar{\varphi}_2 \qquad (2)$$

avec les notations habituelles ([14]). C'est un singulet qui appartient à la représentation A_g du groupe de symétrie C_{2h} de la molécule. En faisant passer un ou plusieurs électrons des orbitales occupées dans cette configuration aux orbitales φ_3 et φ_4, on peut construire onze configurations singulets excitées A_g. Les fonctions d'onde de l'ensemble des douze singulets A_g sont données dans le tableau I. Ces fonctions sont

Tableau I

Configurations ^1A_g (dans l'ordre des énergies croissantes)

Orbitales occupées	Notation	Fonctions d'onde des configurations
1122	E_0	$\varphi_1\,\bar{\varphi}_1\,\varphi_2\,\bar{\varphi}_2$
1223	E_1^{13}	$\frac{1}{\sqrt{2}}\left[\varphi_1\,\varphi_2\,\bar{\varphi}_2\,\bar{\varphi}_3 - \bar{\varphi}_1\,\varphi_2\,\bar{\varphi}_2\,\varphi_3\right]$
1124	E_1^{24}	$\frac{1}{\sqrt{2}}\left[\varphi_1\,\bar{\varphi}_1\,\varphi_2\,\bar{\varphi}_4 - \varphi_1\,\bar{\varphi}_1\,\bar{\varphi}_2\,\varphi_4\right]$
1133	E_2^{23}	$\varphi_1\,\bar{\varphi}_1\,\varphi_3\,\bar{\varphi}_3$
2233	E_2^{13}	$\varphi_2\,\bar{\varphi}_2\,\varphi_3\,\bar{\varphi}_3$
1234	(*b*) E_2^{1234}	$\frac{1}{2\sqrt{3}}\left[\varphi_1\,\bar{\varphi}_2\,\varphi_3\,\bar{\varphi}_4 + \bar{\varphi}_1\,\varphi_2\,\varphi_3\,\bar{\varphi}_4 + \varphi_1\,\bar{\varphi}_2\,\bar{\varphi}_3\,\varphi_4 + \bar{\varphi}_1\,\varphi_2\,\bar{\varphi}_3\,\varphi_4 - 2\,\bar{\varphi}_1\,\bar{\varphi}_2\,\varphi_3\,\varphi_4 - 2\,\varphi_1\,\varphi_2\,\bar{\varphi}_3\,\bar{\varphi}_4\right]$
1144	E_2^{24}	$\varphi_1\,\bar{\varphi}_1\,\varphi_4\,\bar{\varphi}_4$
2244	E_2^{14}	$\varphi_2\,\bar{\varphi}_2\,\varphi_4\,\bar{\varphi}_4$
1234	(*a*) F_2^{1234}	$\frac{1}{2}\left[\varphi_1\,\bar{\varphi}_2\,\varphi_3\,\bar{\varphi}_4 - \bar{\varphi}_1\,\varphi_2\,\varphi_3\,\bar{\varphi}_4 - \varphi_1\,\bar{\varphi}_2\,\bar{\varphi}_3\,\varphi_4 + \bar{\varphi}_1\,\varphi_2\,\bar{\varphi}_3\,\varphi_4\right]$
2334	$E_3^{112,334}$	$\frac{1}{\sqrt{2}}\left[\varphi_3\,\bar{\varphi}_3\,\varphi_2\,\bar{\varphi}_4 - \varphi_3\,\bar{\varphi}_3\,\bar{\varphi}_2\,\varphi_4\right]$
1344	$E_3^{122,344}$	$\frac{1}{\sqrt{2}}\left[\varphi_1\,\bar{\varphi}_3\,\varphi_4\,\bar{\varphi}_4 - \bar{\varphi}_1\,\varphi_3\,\varphi_4\,\bar{\varphi}_4\right]$
3344	$E_4^{12,34}$	$\varphi_3\,\bar{\varphi}_3\,\varphi_4\,\bar{\varphi}_4$

orthogonales. Les énergies correspondantes se trouvent dans la première colonne du tableau II.

Introduire l'interaction entre ces configurations revient à adopter pour l'état fondamental du système une fonction de variation linéaire Ψ construite sur les fonctions d'onde des configurations ψ_P :

$$\Psi = \sum_P \gamma_P \psi_P \tag{3}$$

et à minimiser l'énergie par rapport aux γ_P. Ceci conduit à résoudre une équation séculaire de la forme :

$$| H_{PQ} - E \delta_{PQ} | = 0, \tag{4}$$

dans laquelle δ_{PQ} est le symbole de Kronecker et H_{PQ} représente l'élément matriciel de l'hamiltonien entre les deux configurations P et Q. Les coefficients sont déterminés par le système habituel :

$$\Sigma_Q \gamma_Q (H_{PQ} - E \delta_{PQ}) = 0, \tag{5}$$

pour chaque racine E de l'équation (4).

La matrice (4) a été entièrement calculée pour les douze configurations. Les deux configurations triexcitées et la configuration tétraexcitée ont une interaction nulle avec E_0. Nous avons tout d'abord évalué les valeurs approchées des coefficients des configurations dans la fonction d'onde de l'état le plus bas par la méthode de Brillouin [15] :

$$c_O = 1 ;$$

$$c_P = -\frac{H_{OP}}{H_{PP} - E_O} + \sum_{Q \neq 0} \frac{H_{QO} H_{QP}}{(H_{PP} - E_O)(H_{QQ} - E_O)} \tag{6}$$

Si l'on se borne au premier terme, les trois plus hautes configurations ont des coefficients nuls. Les autres ont les poids indiqués dans la dernière colonne du tableau II. Nous avons, par précaution, calculé le terme du second ordre de (6) pour les trois configurations les plus hautes. Ces trois valeurs étant très faibles, il nous a semblé licite de borner notre calcul aux neuf premières configurations de cette symétrie. Il est certain qu'en ce qui concerne le calcul de l'état fondamental, l'erreur ainsi commise est négligeable.

Les résultats obtenus pour les valeurs des énergies après interaction sont indiqués dans le tableau II (2e colonne). On constate que *l'interaction a eu pour effet d'abaisser l'énergie de l'état fondamental de* 2,2 *eV*, et cela bien que l'on soit parti des « meilleures orbitales possibles » pour E_0. On « gagne » donc encore 2,2 eV en reminimisant l'énergie par rapport aux coefficients des configurations.

En ce qui concerne la fonction d'onde de l'état fondamental, elle prend, après interaction, la forme suivante :

$$\Psi_0 = -0{,}9305\, \psi_0 - 0{,}0100\, \psi_1^{13} + 0{,}0006\, \psi_1^{24}$$
$$+ 0{,}2234\, \psi_2^{23} + 0{,}0911\, \psi_2^{13} + 0{,}0490\, \psi_2^{1234}\ (b) \tag{7}$$
$$+ 0{,}0889\, \psi_2^{24} + 0{,}1010\, \psi_2^{14} - 0{,}2354\, \psi_3^{1234}\ (a)$$

Tableau II

Singulets A_g avant et après interaction

	Energie en eV à 4 W_{2p} près avant interaction	Energie en eV à 4 W_{2p} près après interaction	Poids dans E_0 (%)	Poids approchés (formule de Brillouin) %
E_0	— 48,8	— 51,0	86,6	90
E_1^{13}	— 38,7	— 43,9	0	0
E_1^{24}	— 37,9	— 40,2	0	0
E_2^{23}	— 37,3	— 37,6	5	4,4
E_2^{13}	— 31,6	— 35,5	0,8	1,3
(*b*) E_2^{1234}	— 30,7	— 35,5	0,8	1,2
E_2^{24}	— 30,6	— 34,4	0,2	0,2
E_2^{14}	— 27,2	— 16,0	1	0,6
(*a*) E_3^{1234}	— 25,4	— 14,3	5,5	2,3

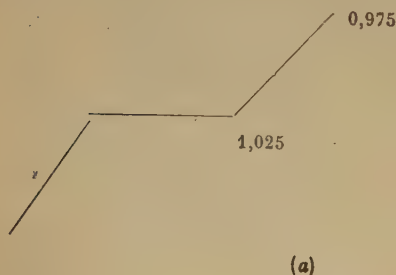
Les poids en % des différentes configurations dans Ψ_0 sont indiqués dans la 4e colonne du tableau II. On constate que ψ_0 garde le poids considérable de 87 %, résultat réconfortant qui permet de penser que les charges et les moments dipolaires calculés à l'aide de ψ_0 seul ne seront pas très modifiés.

Effectivement, nous avons calculé les charges après interaction à l'aide de l'expression suivante [16] :

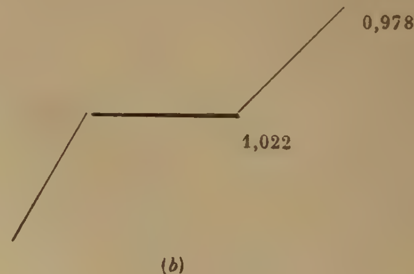
$$q_r = \sum_P \gamma_P^2 q_r^P + \sum\sum_{P \neq Q} \gamma_P \gamma_Q q_r^{PQ} \tag{8}$$

dans laquelle q_r^P désigne la charge de l'atome r dans la configuration P, donnée par l'expression habituelle [17] :

$$q_r^P = \sum_i c_{ir}^2 + \sum\sum_{s \neq r} c_{ir} c_{is} S_{rs}, \tag{9}$$



(*a*)



(*b*)

Fig. 2

et où q_r^{PQ} est le coefficient de $\vec{\rho}_r$ dans le développement de l'expression du moment de transition de la configuration P à la configuration Q. Seules, des configurations P, Q, ne différant entre elles que par une orbitale donnent lieu à des termes q_r^{PQ}.

Le diagramme de charges que l'on obtient est reproduit figure 2 *b*. Les charges avant interaction obtenues à partir des coefficients des orbitales [équation (1)] sont indiquées sur la figure 2 *a* (*).

On constate, en comparant ces deux diagrammes que, au total, *les charges obtenues par la méthode self-consistente sont très peu modifiées par l'interaction des configurations :* la polarité positive du carbone 1 est conservée, en étant légèrement diminuée et il en est de même pour la polarité du carbone 2. On peut en conclure à la validité des résultats obtenus par la méthode self-consistente pour les moments dipolaires, qui semblent seulement, d'après notre résultat, devoir être légèrement diminués par l'interaction.

En ce qui concerne la répartition électronique, la fonction d'onde self-consistente de la configuration fondamentale donne donc, à très peu près, les mêmes résultats que la fonction d'onde améliorée par interaction des configurations, bien que cette dernière permette un gain énergétique appréciable.

Les résultats obtenus dans l'étude de la matrice ^1A_g appellent quelques commentaires. L'examen des deux dernières colonnes du tableau II montre en effet que :

a) Les deux configurations monoexcitées ont une importance totalement négligeable, comme l'indique la formule approchée de BRILLOUIN. Ce résultat était prévisible puisque les configurations étaient construites sur des orbitales self-consistentes ([15], [18]).

b) Les deux configurations les plus importantes E_2^{23}, (*a*) E_2^{1234} sont également celles indiquées par la formule de BRILLOUIN au premier ordre. Il est intéressant de remarquer que la seconde d'entre elles (*a*) E_2^{1234} se trouve, avant interaction, à 23,4 eV de la configuration fondamentale. Ce résultat est important car il montre que lorsque l'on veut choisir entre les configurations à introduire, on ne peut pas se borner, *a priori*, à celles qui se trouvent dans un intervalle énergétique relativement petit aux environs de la fondamentale. Il semble impossible d'éviter le calcul de la première ligne au moins de la matrice d'interaction qui permet l'application de la formule de BRILLOUIN comme premier guide dans le choix des configurations.

(*) Les charges après interaction données dans la référence [10] sont erronées d'une unité sur le dernier chiffre. L'exactitude est rétablie ici.

3. L'effet de l'interaction des configurations sur les grandeurs des transitions spectroscopiques.

a) *La transition $N \to V_1$.*

Le premier singulet excité de la molécule appartient à la symétrie B_u et correspond à l'excitation d'un électron de l'orbitale φ_2 à l'orbitale φ_3. Son énergie avant interaction se situait à 8,1 eV de la configuration fondamentale, valeur en piètre accord avec la valeur expérimentale de 5,9 eV. (Nous reviendrons plus loin sur la correction de MULLIKEN mettant en jeu le triplet correspondant.)

Nous avons calculé la matrice complète pour l'interaction configurationnelle des huit singulets B_u. Les fonctions d'onde des configurations sont indiquées dans le tableau III. Elles sont classées dans l'ordre des énergies croissantes.

TABLEAU III

Configurations ^1B_u et ^3B_u avant interaction

Orbitales occupées	Notation	Fonction d'onde (*)
1123	E_1^{23}	$\frac{1}{\sqrt{2}}\left[\varphi_1\bar{\varphi}_1\varphi_2\bar{\varphi}_3 \mp \varphi_1\bar{\varphi}_1\bar{\varphi}_2\varphi_3\right]$
1224	E_1^{14}	$\frac{1}{\sqrt{2}}\left[\varphi_1\varphi_2\bar{\varphi}_2\bar{\varphi}_4 \mp \bar{\varphi}_1\varphi_2\bar{\varphi}_2\varphi_4\right]$
1233	$E_2^{12,33}$	$\frac{1}{\sqrt{2}}\left[\varphi_1\bar{\varphi}_2\varphi_3\bar{\varphi}_3 \mp \bar{\varphi}_1\varphi_2\varphi_3\bar{\varphi}_3\right]$
1134	$E_2^{22,34}$	$\frac{1}{\sqrt{2}}\left[\varphi_1\bar{\varphi}_1\varphi_3\bar{\varphi}_4 \mp \varphi_1\bar{\varphi}_1\bar{\varphi}_3\varphi_4\right]$
2234	$E_2^{11,34}$	$\frac{1}{\sqrt{2}}\left[\varphi_2\bar{\varphi}_2\varphi_3\bar{\varphi}_4 \pm \varphi_2\bar{\varphi}_2\bar{\varphi}_3\varphi_4\right]$
1244	$E_2^{12,44}$	$\frac{1}{\sqrt{2}}\left[\varphi_1\bar{\varphi}_2\varphi_4\bar{\varphi}_4 \mp \bar{\varphi}_1\varphi_2\varphi_4\bar{\varphi}_4\right]$
1334	$E_3^{122,433}$	$\frac{1}{\sqrt{2}}\left[\varphi_1\varphi_3\bar{\varphi}_3\varphi_4 \mp \bar{\varphi}_1\varphi_3\bar{\varphi}_3\varphi_4\right]$
2344	$E_3^{112,344}$	$\frac{1}{\sqrt{2}}\left[\varphi_2\bar{\varphi}_3\varphi_4\bar{\varphi}_4 \pm \bar{\varphi}_2\varphi_3\varphi_4\bar{\varphi}_4\right]$

(*) Le signe — correspond au singulet, le signe + au triplet

Les résultats de l'interaction B_u (compte tenu de toutes les configurations) sont inclus dans le tableau IV pour les singulets, dans le tableau V pour les triplets. Les dernières colonnes de ces tableaux contiennent, en outre, les poids des configurations dans l'état le plus bas après interaction.

On constate que l'interaction a pour effet *d'abaisser le premier singulet excité de 0,7 eV seulement.* On n'a donc pas gagné grand'chose par le calcul variationnel. Quant à la fonction d'onde, elle contient encore

TABLEAU IV

Singulets B_u

Configurat.	Energies en eV à 4 W_{2p} près — avant interaction	après interaction	Poids dans E_1^{23} (%)
E_1^{23}	— 40,7	— 41,4	94,8
E_1^{14}	— 36,3	— 37,5	0
$E_2^{12,33}$	— 31,4	— 36,3	1
$E_2^{22,34}$	— 30,8	— 32,4	2,1
$E_3^{122,433}$	— 27,0	— 30,2	0,9
$E_2^{11,34}$	— 26,2	— 27,1	0,1
$E_2^{12,44}$	— 25,8	— 21,6	0,2
$E_3^{112,443}$	— 21,2	— 13,2	0,9

95 % de la configuration E_1^{23}, c'est-à-dire que son aspect n'est pratiquement pas modifié. Sa forme après interaction est la suivante :

$$\Psi'^{23}_1 = 0,9738\ \psi_1^{23} + 0,0194\ \psi_1^{14} + 0,0996\ \psi_2^{12,33} - 0,1449\ \psi_2^{22,34} - 0,0969\ \psi_3^{122,433} + 0,0299\ \psi_2^{11,34} + 0,0407\ \psi_2^{12,44} - 0,0924\ \psi_3^{112,344} \quad (10)$$

Il ne semble donc pas possible d'atteindre à un bon état excité à l'aide d'une fonction de variation construite sur les configurations excitées. Ce résultat n'est pas nouveau ([19]) : le premier état excité, quand il n'est pas de la même symétrie que le fondamental, est généralement moins abaissé que ce dernier par l'interaction des configurations. Cette constatation était valable jusqu'ici lorsque l'on partait de configurations construites sur des orbitales L.C.A.O. classiques. Le phénomène se retrouve, accentué, lorsque l'on part des orbitales self-consistentes. Il est probable que cela est dû au fait que la fonction de variation est construite sur des configurations excitées qui ne sont pas de bonnes approximations. Il est possible, par ailleurs, que l'introduction de corrections sur les intégrales monocentriques ([20]) modifie appréciablement l'ensemble de ces résultats, ce que nous examinerons dans une prochaine publication ([21]).

Il résulte des conclusions précédentes que *la transition* $N \rightarrow V_1$ *si l'on l'assimile à* $E_0 \rightarrow {}^1E_1^{23}$, *n'est pas améliorée par l'interaction des configurations, mais au contraire s'éloigne de la valeur expérimentale.* Elle est passée en effet de 8,1 eV à 9,6 eV.

TABLEAU V

Triplets B_u

Configuration	Energies en eV à 4 W_{2p} près — avant interaction	après interaction	Poids en % dans ${}^3E_1^{23}$
E_1^{23}	— 45,8	— 48,5	76,4
E_1^{11}	— 40,0	— 44,6	15
$E_2^{12,33}$	— 38,3	— 41,5	1,6
$E_2^{22,34}$	— 37,8	— 36,3	1,5
$E_2^{11,34}$	— 33,2	— 35,5	0,2
$E_2^{12,44}$	— 32,7	— 31,6	0,2
$E_3^{122,433}$	— 30,7	— 29,0	3,1
$E_3^{112,443}$	— 26,3	— 19,0	2

On peut se demander si une correction du type de celle proposée par MULLIKEN ([22], [5]) améliorerait la valeur de $N \rightarrow V_1$ après interaction comme c'était le cas avant. Rappelons que cette correction a été introduite pour remédier au fait que les séparations singulet-triplet calculées sont toujours trop grandes dans les méthodes du type L.C.A.O.

Le principe de cette correction est le suivant : soit S_c et T_c les positions calculées du singulet et du triplet associés et Δ_c leur séparation calculée. On considérera que la position calculée du centre de gravité singulet-triplet, soit $T_c + \frac{\Delta_c}{2} = S_c - \frac{\Delta_c}{2}$ correspond sensiblement à la position du centre de gravité du singulet S et du triplet T vrais. On évalue ensuite une séparation S T « vraisemblable », Δ, et l'on obtient les positions corrigées du singulet et du triplet en retranchant et ajoutant au centre de gravité calculé la demi-séparation évaluée :

$$\left\{ \begin{aligned} S &= T_c + \frac{\Delta_c}{2} + \frac{\Delta}{2} \\ T &= T_c + \frac{\Delta_c}{2} - \frac{\Delta}{2} \end{aligned} \right. \quad (11)$$

Dans ce qui nous intéresse, malheureusement, l'examen du tableau V relatif aux triplets B_u montre

que le premier triplet $^3E_1^{23}$ après interaction se trouve abaissé de 2,7 eV ce qui accroît encore la séparation ST déjà trop grande avant interaction. Si l'on applique alors la correction de MULLIKEN à la transition $N \to V_1$, en évaluant à 1 *e*V la séparation ST, on obtient comme position du singulet corrigé : $4\ W_{2p} - 44{,}5$ eV. Si l'on assimile la transition $N \to V_1$ à la transition du plus bas état A_g à ce dernier singulet corrigé, on trouve $N \to V_1 = 6{,}5$ eV. Les résultats relatifs à cette correction avant et après interaction sont résumés dans le tableau VI.

TABLEAU VI

Correction de MULLIKEN sur $N \to V_1$

	Energies à 4 W_{2p} près, en eV	
	avant interaction	après interaction
T_c	— 45,8	— 48,5
S_c	— 40,7	— 41,4
Δ_c	5,1	— 7,1
T	— 43,8	— 45,5
S	— 42,8	— 44,5
$N \to V_1$	6,0	6,5

Il se trouve que le résultat final sur la transition elle-même n'est pas très différent de celui obtenu avant interaction, malgré de notables différences dans les résultats intermédiaires. Malheureusement il semble difficile d'attribuer à cette correction un sens bien précis, d'autant qu'elle ne donne pas de bons résultats pour toutes les molécules déjà calculées (2), (19).

b) *La transition $N \to V_2$.*

La transition $N \to V_2$ met en jeu les deux premiers singulets de la symétrie A_g. L'examen du tableau II montre que cette transition passe de 10,1 eV avant interaction à 7,1 eV après, cette dernière valeur étant en quasi-coïncidence avec la valeur expérimentale (7,2 eV) (5). Les sept triplets correspondants de la symétrie A_g ont été calculés également, les résultats étant résumés dans le tableau VIII. (Les fonctions d'onde des configurations ^3A_g étant données dans le tableau VII.)

Si l'on applique à $N \to V_2$ la correction de MULLIKEN on trouve, après interaction, une transition de 5,9 eV contre 8,5 eV avant interaction. Il semble difficile d'accorder un grand crédit à ces différentes valeurs.

TABLEAU VII

Configurations ^3A_g

Orbitales occupées	Notation	Fonctions d'onde
1223	E_1^{13}	$\frac{1}{\sqrt{2}}\left[\varphi_1\ \varphi_2\ \bar{\varphi}_2\ \bar{\varphi}_3 + \bar{\varphi}_1\ \varphi_2\ \bar{\varphi}_2\ \varphi_3\right]$
1124	E_1^{24}	$\frac{1}{\sqrt{2}}\left[\varphi_1\ \bar{\varphi}_1\ \varphi_2\ \bar{\varphi}_4 + \varphi_1\ \bar{\varphi}_1\ \bar{\varphi}_2\ \varphi_4\right]$
1234	(*c*) $E_2^{12,34}$	$\frac{1}{\sqrt{2}}\left[\bar{\varphi}_1\ \bar{\varphi}_2\ \varphi_3\ \varphi_4 - \varphi_1\ \varphi_2\ \bar{\varphi}_3\ \bar{\varphi}^4\right]$
1234	(*b*) $E_2^{12,34}$	$\frac{1}{\sqrt{2}}\left[\bar{\varphi}_1\ \varphi_2\ \varphi_3\ \bar{\varphi}_4 - \varphi_1\ \bar{\varphi}_2\ \bar{\varphi}_3\ \varphi_4\right]$
1234	(*a*) $E_2^{12,34}$	$\frac{1}{\sqrt{2}}\left[\varphi_1\ \bar{\varphi}_2\ \varphi_3\ \bar{\varphi}_4 - \bar{\varphi}_1\ \varphi_2\ \bar{\varphi}_3\ \varphi_4\right]$
2344	$E_3^{112,334}$	$\frac{1}{\sqrt{2}}\left[\varphi_2\ \varphi_3\ \bar{\varphi}_3\ \bar{\varphi}_4 + \bar{\varphi}_2\ \varphi_3\ \bar{\varphi}_3\ \varphi_4\right]$
1344	$E_3^{122,334}$	$\frac{1}{\sqrt{2}}\left[\varphi_1\ \bar{\varphi}_3\ \varphi_4\ \bar{\varphi}_4 + \bar{\varphi}_1\ \varphi_3\ \varphi_4\ \bar{\varphi}_4\right]$

TABLEAU VIII

Triplets A_g

Configuration	Energie en *e*V à 4 W_{2p} près		Poids en % dans $^3E_1^{13}$
	avant interaction	après interaction	
E_1^{13}	— 42,9	— 47,3	49,1
E_1^{24}	— 42,3	— 39,8	41,8
(*c*) $E_2^{12,34}$	— 35,0	— 35,0	0
(*b*) $E_2^{12,34}$	— 32,5	— 34,2	2,5
(*a*) $E_2^{12,34}$	— 32,3	— 32,9	0
$E_3^{112,334}$	— 28,4	— 31,1	3,3
$E_3^{112,344}$	— 27,9	— 24,2	3,3

Dans l'ensemble, les résultats relatifs aux grandeurs des transitions montrent que l'interaction configurationnelle telle qu'elle a été utilisée jusqu'ici est loin d'être satisfaisante dans ce domaine. D'une façon générale, il semble que tout le problème des transitions soit à reprendre dans la voie indiquée par PARISER, PARR et d'autres (20). Comme déjà mentionné, les calculs relatifs au butadiène sont en cours.

4. L'effet de l'interaction des configurations sur les intensités d'absorption calculées.

Un des premiers succès de l'introduction de l'interaction configurationnelle a été l'amélioration considérable qu'elle a apporté aux valeurs des intensités d'absorption [8, 10, 11, 12, 13] que la méthode L.C.A.O. classique surévaluait considérablement. La méthode du champ moléculaire self-consistent donnant des valeurs un peu meilleures que la méthode L.C.A.O. classique, mais encore nettement trop grandes [10, 9], il nous a paru intéressant de voir si l'interaction des configurations appliquées sur les orbitales self-consistentes conduirait à une amélioration de ces valeurs.

Le calcul a été fait pour la transition $N \rightarrow V_1$ du butadiène, d'une part par la méthode la plus usuelle de l'opérateur de longueur dipolaire, d'autre part à l'aide de l'opérateur de vitesse dipolaire. Nous allons voir que les résultats des deux procédés sont sensiblement différents.

a) *Calcul de f par l'opérateur de longueur dipolaire.*

Le calcul de f par l'intermédiaire de l'opérateur de longueur dipolaire, se fait à l'aide de l'expression [23] :

$$f_l = 1{,}085\ 10^5\ \nu\ Q_l^2 \tag{12}$$

pour les transitions entre niveaux non dégénérés (ν étant exprimé en cm^{-1}, Q_l en angströms), expression dans laquelle Q_l représente le vecteur moment de transition entre deux états ψ_A et ψ_B :

$$Q_l = \int \psi_A^* \sum_i \vec{\rho_i}\, \psi_B\, d\tau, \tag{13}$$

la sommation portant sur tous les électrons i du système. Si l'on ne fait pas intervenir l'interaction des configurations, la transition $N \rightarrow V_1$ a lieu entre le plus bas singulet A_g de fonction d'onde :

$$\psi_A = \varphi_1 \bar{\varphi}_1 \varphi_2 \bar{\varphi}_2 \tag{14}$$

et le premier singulet B_u de fonction d'onde :

$$\psi_B = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\varphi_1 \bar{\varphi}_1 \varphi_2 \bar{\varphi}_3 - \varphi_1 \bar{\varphi}_1 \bar{\varphi}_2 \varphi_3 \right] \tag{15}$$

Comme l'ont montré MULLIKEN et RIEKE [23], l'expression (13) se réduit à :

$$Q_l = \sqrt{2} \int \varphi_2\, \vec{\rho}\, \varphi_3\, d\tau, \tag{16}$$

l'intégrale portant sur les coordonnées d'un seul électron. Comme, de plus, φ_2 et φ_3 sont des combinaisons linéaires d'orbitales atomiques :

$$\begin{cases} \varphi_2 = \sum_r c_r \chi_r \\ \varphi_3 = \sum_s d_s \chi_s, \end{cases} \tag{17}$$

l'expression de Q_l peut être ramenée [17] à la suivante :

$$\sqrt{2} \left[\sum_r c_r d_r \vec{\rho_r} + \sum_{r \neq s}\sum c_r d_s \frac{\vec{\rho_r} + \vec{\rho_s}}{2} \right]. \tag{18}$$

Lorsque l'on introduit l'interaction entre les configurations, les fonctions d'onde ψ_A et ψ_B qui interviennent dans Q_l sont les fonctions (7) et (10) et le calcul de Q_l se décompose en une somme de termes mettant en jeu les différentes configurations :

$$\begin{aligned} Q_l &= \sum_{P,Q} \gamma_{AP} \gamma_{BQ} \int \psi_P \sum_i \vec{\rho_i}\, \psi_Q\, d\tau \\ &= \sum_{P,Q} \gamma_{AP} \gamma_{BQ} Q_{PQ}. \end{aligned} \tag{19}$$

Les seules intégrales non nulles intervenant dans (19) sont celles mettant en jeu deux configurations A et B qui ne diffèrent que par une orbitale. A l'aide des expressions des fonctions d'ondes des configurations (tableaux I et III), on calcule aisément ces différents termes.

Les résultats obtenus pour f avant et après interaction sont rassemblés dans la première colonne du tableau IX.

TABLEAU IX

Intensités calculées pour $N \rightarrow V_1$ (*)

	longueur dipolaire	*vitesse dipolaire*
Avant interaction	1,04	0,52
Après interaction	0,45	0,76

(*) Valeurs obtenues à l'aide de la fréquence expérimentale.

La force oscillatrice expérimentale étant de 0,53 [23], l'examen des résultats obtenus montre que :

a) le f avant interaction est nettement trop grand, même pour des fonctions self-consistentes ;

b) l'introduction de l'interaction sur les orbitales self-consistentes diminue beaucoup la valeur de f, résultat en accord général avec les résultats antérieurs concernant l'effet de l'interaction des configurations.

Il n'est sans doute pas inutile de signaler que *cette diminution provient essentiellement du fait d'avoir introduit les configurations excitées dans la fonction d'onde de l'état fondamental* (on le voit en calculant chaque terme de l'expression (19). Cela montre que si, comme nous l'avons vu au paragraphe 2, il est de peu d'importance du point de vue des charges électriques de modifier la fonction d'onde de l'état fon-

damental par l'introduction de l'interaction des configurations, cette modification a un effet considérable sur les valeurs des intensités d'absorption. Dans le cas où l'on calcule f par l'intermédiaire de l'opérateur de moment dipolaire, cet effet est une amélioration. Nous allons voir que, malheureusement, cette dernière conclusion n'est plus vraie lorsque l'on calcule f à l'aide de l'opérateur de vitesse dipolaire.

b) *Calcul de f par l'opérateur de vitesse dipolaire.*

La théorie quantique des radiations conduit à définir la probabilité de transition entre deux états de fonctions d'onde ψ_A et ψ_B comme étant proportionnelle au carré du vecteur :

$$\int \psi_A^* \, \mathrm{grad} \, \psi_B \, d\tau \qquad (20)$$

et ce n'est que lorsque ψ_A et ψ_B sont fonctions propres de l'hamiltonien en l'absence de champ électromagnétique que l'on a l'équivalence ([24]) :

$$\int \psi_A^* \frac{\partial \psi_B}{\partial x} d\tau = -\frac{m}{\hbar^2}(E_A - E_B)\int \psi_A^* \, x \, \psi_B \, d\tau, \qquad (21)$$

qui permet de calculer l'intensité par la formule (12) du paragraphe précédent.

Or, en pratique, l'on ne dispose jamais de fonctions d'onde exactes, si bien qu'il serait dangereux d'accorder un crédit définitif aux valeurs des intensités calculées à l'aide de l'opérateur longueur dipolaire. CHANDRASEKHAR ([25]) a attiré l'attention sur le fait que l'opérateur vitesse et l'opérateur longueur donnaient des résultats sensiblement différents dans le cas des atomes. Peu de calculs ont été faits jusqu'ici par l'opérateur vitesse pour les molécules ([26]). Cependant, dans le cas du trans-butadiène self-consistent, ce procédé permettant de retrouver quasi exactement la valeur expérimentale de l'intensité, il était particulièrement intéressant de voir ce que deviendrait cette valeur après interaction des configurations.

Avec l'opérateur vitesse, la formule donnant l'intensité est la suivante ([26a]) :

$$f_V = \frac{1}{\nu} \, 1{,}463 \; 10^5 \, Q^2 \; (\nu \text{ en cm}^{-1}, \, Q \text{ en u. a.}) \qquad (22)$$

avec :

$$Q_V = \int \psi_A^* \sum_i \frac{\partial}{\partial x_i} \psi_B \, d\tau \qquad (23)$$

Q_V s'exprime aisément en fonction des coefficients des orbitales atomiques, des coefficients des configurations et d'intégrales sur les orbitales atomiques de la forme :

$$\int \chi_r \frac{\partial \chi_s}{\partial x} d\tau \qquad (24)$$

dont l'expression générale, en fonction de la distance ρ entre les atomes r et s et de $\alpha = \frac{Z}{2}$ est ([26c]) :

$$\alpha^2 \rho \, e^{-\alpha\rho}\left[\frac{1}{5} + \frac{1}{5}(\alpha\rho) + \frac{1}{15}(\alpha\rho)^2\right] \qquad (25)$$

Les résultats du calcul de f par ce procédé sont résumés dans la deuxième colonne du tableau X.

L'examen de ces résultats montre que *l'interaction des configurations a pour effet d'augmenter la valeur de l'intensité calculée à l'aide de l'opérateur vitesse.* Cet effet a exactement la même cause que l'effet inverse que l'on obtenait à l'aide de l'opérateur longueur. Cette cause est l'introduction des configurations excitées dans la fonction d'onde de l'état fondamental (essentiellement $E_2{}^{23}$). L'inversion de l'effet provient du fait que l'on a en orbitales moléculaires :

$$\int \varphi_i \frac{\partial \varphi_j}{\partial x} d\tau = -\int \varphi_j \frac{\partial \varphi_i}{\partial x} d\tau \qquad (26)$$

alors que l'on a :

$$\int \varphi_i \, \vec{\rho} \, \varphi_j \, d\tau = \int \varphi_j \, \vec{\rho} \, \varphi_i \, d\tau. \qquad (27)$$

On voit donc qu'il n'est pas possible de tirer argument de l'amélioration des intensités par l'interaction configurationnelle pour affirmer la validité des fonctions d'onde obtenues par cette méthode.

L'ensemble des résultats précédents montre qu'il est difficile, à l'heure actuelle, de décider laquelle des deux méthodes d'évaluation des intensités est la meilleure : en effet, dans aucun cas, ni avant ni après interaction, les valeurs f calculées par les deux procédés ne coïncident, ce qui, à tout le moins, montre que les fonctions d'ondes mises en jeu dans la transition ne sont pas très proches dans tout l'espace des fonctions d'onde exactes du problème. Il n'est pas impossible que la mauvaise approximation de l'état excité soit responsable, en majeure partie, de ces difficultés. Par ailleurs, on pourrait se demander s'il ne serait pas plus cohérent de calculer des f purement théoriques, c'est-à-dire obtenus dans chaque cas à l'aide de la fréquence ν calculée. Les valeurs ainsi obtenues sont données dans le tableau X.

TABLEAU X

	f théorique	
	longueur dipolaire	*vitesse dipolaire*
Avant interaction	1,42	0,38
Après interaction	0,73	0,47

Dans ce cas, l'opérateur longueur donne un *f* trop grand que l'interaction diminue, donc améliore ; l'opérateur vitesse donne un *f* trop petit que l'interaction augmente, donc améliore également. On a ainsi une sorte de convergence des deux méthodes qui semble appeler encore une amélioration ultérieure. Une suggestion de BATES ([26b]), engageant à prendre la moyenne des résultats des deux procédés, est peut-être à envisager. Cependant, une étude d'autres molécules serait nécessaire.

5. Conclusion.

En résumé, l'interaction des configurations a pour effet :

1o d'abaisser l'énergie de l'état fondamental de 2,2 *e*V ;

2o de modifier la fonction d'onde de cet état fondamental de telle sorte que :

a) la répartition des charges électriques en soit peu affectée ;

b) l'intensité de la transition $N \rightarrow V_1$ soit nettement modifiée (diminuée ou augmentée selon qu'on la calcule par l'opérateur longueur ou l'opérateur vitesse) ;

3o de très peu modifier l'énergie et la fonction d'onde de l'état excité intervenant dans la transition $N \rightarrow V_1$, si bien qu'aucune amélioration n'est obtenue de ce côté.

Il semble donc, pour l'instant, que l'on soit en droit d'accorder un crédit suffisant aux calculs self-consistents relatifs aux charges et moments dipolaires, sans faire intervenir l'interaction configurationnelle. De plus, cette dernière « amélioration » n'apportant aucun gain sur les grandeurs des transitions, il ne semble pas que l'on ait intérêt à faire les calculs laborieux qu'elle entraîne, surtout lorsque l'on dispose des résultats de la méthode self-consistente. Le seul gain absolu que l'interaction configurationnelle nous ait donné est un abaissement de l'énergie de l'état fondamental, ce qui peut être important pour le calcul de l'énergie de résonance. Encore faudrait-il être sûr que ce gain n'est pas surestimé et l'importance de l'interaction exagérée par la surestimation des intégrales monocentriques ([20]) en particulier. Nous nous proposons d'examiner ce problème, ainsi que celui des transitions et des intensités dans une prochaine publication ([21]).

Je remercie vivement M. le Professeur KÜNTZMANN pour l'aide apportée par le Bureau de Calculs de l'Université de Grenoble dans la résolution des équations séculaires.

BIBLIOGRAPHIE

(1) C. C. J. ROOTHAAN. — *Rev. Mod. Phys.*, 1951, **23**, 69-89.
(2) G. BERTHIER. — *J. Chimie Phys.*, 1953, **50**, 344.
(3) A. JULG. — *J. Chim. Phys.*, 1953, **50**, 652.
(4) C. A. COULSON et J. JACOBS. — *Proc. Roy. Soc.*, 1951, **A 206**, 287.
(5) R. G. PARR et R. S. MULLIKEN. — *J. Chem. Phys.*, 1950, **18**, 1338.
(6) M. GOEPPERT-MAYER et A. L. SKLAR. — *J. Chem. Phys.*, 1938, **6**, 645.
(7) R. G. PARR, D. P. CRAIG, I. G. ROSS. — *J. Chem. Phys.*, 1950, **18**, 1561.
(8) A. JULG et A. PULLMAN. — *J. Chimie Phys.*, 1953, **50**, 459.
(9) G. BERTHIER. — *J. Chimie Phys.*, 1954, **51**, 137.
(10) A. PULLMAN et J. BAUDET. — *Compt. Rend.*, 1954, **238**, 241.
(11) J. JACOBS. — *Proc. Phys. Soc.* 1949, **A 62**, 710.
(12) C. W. L. BEVAN et D. P. CRAIG. — *Trans. Far. Soc.*, 1951, **47**, 564.
(13) C. A. COULSON, D. P. CRAIG, J. JACOBS. — *Proc. Roy. Soc.*, 1951, **A 206**, 297.
(14) Voir par exemple (8).
(15) L. BRILLOUIN. — *La Méthode du Champ Self-consistent*, p. 9, Hermann, éditeur, Paris, 1933.
(16) R. DAUDEL et A. LAFORGUE. — *Comptes Rendus*, 1951, **233**, 623.
(17) Voir exemple : B. PULLMAN et A. PULLMAN. — *Les Théories Electroniques de la Chimie Organique*, Masson, éditeur, Paris, 1951, chap. IV.
(18) R. LEFEBVRE. — *Compt. Rend.*, 1953, **237**, 1158.
(19) J. SERRE et A. PULLMAN. — *Journ. de Chim. Phys.*, 1953, **50**, 447.
(20) R. PARISER. — *J. Chem. Phys.*, 1953, **21**, 568 ; R. PARISER et R. G. PARR. — *J. Chem. Phys.*, 1953, **21**, 767 ; W. MOFFITT. — *Proc. Roy. Soc.*, 1951, **A 210**, 224.
(21) A. PULLMAN. — *J. Chimie Physique*, à paraître.
(22) R. S. MULLIKEN. — *J. de Chim. Phys.*, 1949, **46**, 497.
(23) R. S. MULLIKEN et C. A. RIEKE. — *Rep. Progr. Physics*, 1941, **8**, 231
(24) Voir par exemple H. EYRING, J. WALTER et G. KIMBALL. — *Quantum Chemistry*, Wiley, and son, New-York, 1944.
(25) S. CHANDRASEKHAR. — *Astroph. J.*, 1945, **102**, 223, 395.
(26) *a)* H. SHULL. — *J. Chem. Phys.*, 1952, **20**, 1095 (C_2, N_2^+).
b) D. R. BATES. — *J. Chem. Phys.*, 1951, **19**, 1122 (H_2^+).
c) G. BERTHIER. — *J. Chimie Phys.*, 1954, **51**, 137 (éthylène, butadiène, fulvène self-consistents).

LE PROBLÈME DE LA SÉPARATION DES ÉLÉMENTS DE TRANSITION SUR UN ÉCHANGEUR CATIONIQUE, ET LE PHÉNOMÈNE DE QUEUE, AU COURS DE L'ÉLUTION.

1) Cas de Ni-Co.

par Mlle Irène KADOMTZEFF

Laboratoire Curie, Paris

Manuscrit reçu le 3-3-54

Le problème de la séparation des éléments de transition par un échangeur d'ions se pose depuis longtemps. Déjà la difficulté d'une telle séparation a été mise en évidence sur les échangeurs minéraux. Dans le cas Ni-Co, Gapon (1) et Glueckauf (2) obtiennent une solution satisfaisante, le premier en améliorant la qualité de ses permutites, et le deuxième en remplaçant l'élution par un déplacement à SO_4 Mn.

Les études effectuées sur les résines cationiques dans la littérature ne donnent pas de solution à ce problème. En général, les auteurs déclarent ce cas insoluble, après avoir comparé les coefficients de distribution de Ni et de Co, généralement obtenus selon la méthode classique, c'est-à-dire pour des solutions à l'équilibre. Il convient de regarder de plus près ce coefficient de distribution dans le phénomène de colonne, en considérant les coefficients à la fixation et à l'élution. Déjà Yang Jeng Tsong (3), dans le cas Tu-Mo, avait noté cette nécessité et remarqué que la mauvaise séparation était due à une inversion des coefficients de distribution à la fixation et à l'élution. Il avait résolu ce problème en opérant avec une colonne conçue de façon à pouvoir retourner la partie supérieure qui contenait les ions fixés avant l'élution. Pour atténuer le même effet, on effectue souvent l'adsorption en solution, les deux ions se trouvent ainsi répartis de façon statistique, et on verse la résine en haut de la colonne d'élution.

Dans le cas Ni-Co, les exemples de la littérature (4) et nos expériences personnelles sur Dowex 50 et sur Amberlite IR 100 montrent que Ni a une capacité de fixation légèrement supérieure à celle de Co, de plusieurs centièmes. A l'élution, au contraire, Ni est plus facilement élué et la différence des coefficients de distribution est plus élevée et s'élève à quelques dixièmes. Dans les deux cas que nous avons étudiés, ce n'était pas le voisinage des deux pics à l'élution qui empêchait une bonne séparation, mais le phénomène de queue. Le nickel continuait à passer quand le cobalt commençait à sortir et traînait tout au cours de l'élution. C'est surtout à l'étude de ce phénomène que nous nous sommes consacrés.

Mode opératoire.

Dans tous les cas, pour détecter et doser le cobalt, on a utilisé l'isotope Co^{60}. Pour le nickel, on a utilisé Ni^{65}, provenant de la pile de Chatillon, pour des mesures en solution et celles sur colonne ne dépassant pas une durée de 3 heures. Pour des expériences plus longues, on a utilisé la détection et le dosage à la diméthylglyoxime sur papier filtre et par photocolorimétrie au photocolorimètre Bonet-Maury à prisme, dans la zone de 480 μ. On a suivi la marche de l'élution dans la colonne en déterminant la région active, puis à la sortie du tube, soit directement pour les petites colonnes en faisant passer la solution dans un serpentin enroulé autour d'un compteur GM, et, pour des séparations plus longues en prélevant les fractions grâce au fractionneur Technicon. On détermine la zone d'élution par des essais qualitatifs, puis on effectue des analyses plus précises dans ce domaine en travaillant sur des aliquots définis.

On a mesuré les coefficients de désorption en solution, en comparant les activités de fractions de résines d'environ 10 mg. avant et après leur traitement à l'acide et en les plaçant dans des conditions géométriques bien définies selon la méthode de Yang Jeng Tsong.

Les résines utilisées ont été le Dowex 50, ion X de 250 à 500 mesh, en prenant pour les colonnes la fraction la moins fine obtenue par sédimentation ; du Dowex 50 50-100 mesh, récemment reçu et pour cela utilisé uniquement pour les expériences en solution ; il nous a été fourni comme échantillon à

titre gracieux par la Dow. Chemical Cie, que nous remercions, et l'amberlite IR 100 de 80 à 120 mesh pour les expériences en solution et de 120 à 250 mesh pour celles en colonne.

Résultats des expériences.

En plus des facteurs d'équilibre des colonnes généralement mentionnés, vitesse d'élution, grosseur des grains, c'était la concentration à l'adsorption qui influait le plus sur la forme de la courbe d'élution et qui était cause de la queue.

Déjà en solution, on observe des différences de degré de désorption, et cela surtout en fonction du temps, pour des portions de résine sur lesquelles on a fixé des ions Co^{++} à des concentrations différentes. Ainsi, pour l'ion X 250-500 mesh, avec Co^{++} à l'état de traces, on obtient les valeurs suivantes, pour le rapport de la masse restante à la masse initiale :

Eluant HCl	$\frac{\text{masse restante}}{\text{masse initiale}}$
IN	37 %
0,6	65 %
0,5	70 %
0,3	80 %
0,1	100 %

et avec Co de concentration $\frac{M}{10}$ à la fixation, la désorption ne descend pas au-dessous de 90 % dans le meilleur cas, et elle est négligeable dans les autres.

Les résultats sont moins marqués pour l'ion X 50-100 mesh, sur lequel on a fixé la même quantité de Co^{++}, mais en provenance de solution M, $\frac{M}{10}$ $\frac{M}{100}$ et $\frac{M}{1.000}$ et également de traces de Co. On trouve à l'équilibre à peu près les mêmes valeurs pour les concentrations comprises entre M et M/100, aussi ne donnons-nous sur le tableau que celles pour $\frac{M}{10}$. Celles obtenues pour $\frac{M}{1.000}$ se rapprochent déjà de celles obtenues de traces où il n'y avait que du cobalt activité.

Ces valeurs sont celles obtenues à l'équilibre supposé réalisé après 24 heures de contact. En considérant l'influence du temps sur l'équilibre à la désorption, on n'obtient en aucun cas de résultats comparables pour moins de 10 minutes d'agitation. Pour $\frac{M}{1.000}$, on a des valeurs à peu près constantes à partir de 10 à 15 minutes et pour $\frac{M}{10}$ au bout d'une demi-heure.

On voit que pour l'ion X 250-500 mesh, le seul que nous ayons eu à notre disposition pendant presque toute la durée de ce travail, il n'y a pas de désorp-

Eluant HCl Normalité	$\frac{\text{masse restante}}{\text{masse initiale}}$		
	$\frac{M}{10}$	$\frac{M}{1.000}$	traces
2,5	7,3 %	3,5	5,5
2	8,3	5,7	8
1,5	18	12,5	13
1,25	23	22	22,5
1	31	29	26
0,75	44,5	34	33
0,6	55	44,5	42,5
0,5	71	62	59,5
0,3	91	82	—
0,12	100	85	85

tion. C'est ce que nous avons vérifié à l'élution pour une colonne de 19 cm de long et 0,7 de diamètre interne, où avec des concentrations en acide de 0,5 à 2 N, on obtenait à l'élution un plateau à très faible concentration en Co, mais qui persistait après huit jours d'élution et après avoir fait passer plus de 3 l d'éluant.

Avec l'amberlite IR 100, il n'y a pas de différence à la désorption en solution pour les diverses concentrations et l'équilibre est atteint en 10 minutes.

ClH Normalité	$\frac{\text{masse restante}}{\text{masse initiale}}$	
	Ni	Co
1,25	2	4
0,9	5	13
0,6	8	18
0,4	15	29
0,3	22	37
0,2	35	46

Mais si les différences ne sont pas perceptibles dans les solutions, on en remarque par contre pour les colonnes. Voici quelques courbes d'élution obtenues avec HCl 0,6 et 0,3 N comme éluant, mais à des concentrations d'adsorption différentes.

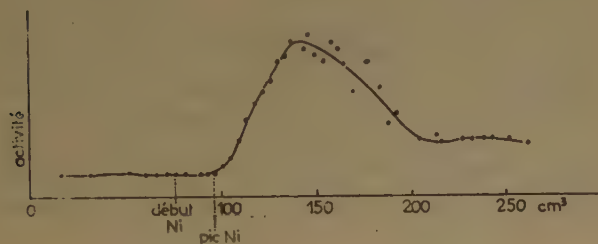
On voit que la queue est moins étendue quand on diminue la concentration de la solution à l'adsorption. De cette façon, il nous a été possible d'effectuer une séparation totale Ni-Co dans les conditions indiquées sur la courbe IV.

Cette séparation peut être utilisée pour préparer des sources de Co^{58} par Ni (n, p), après une purification préalable qui enlèverait la grosse masse de Ni

et elle servirait à une purification finale. Elle diffère des méthodes indiquées dans la littérature pour les séparations sur résines anioniques (5) en ce qu'elle convient surtout pour des traces et non pour des quantités macroscopiques de produits.

Discussion des résultats.

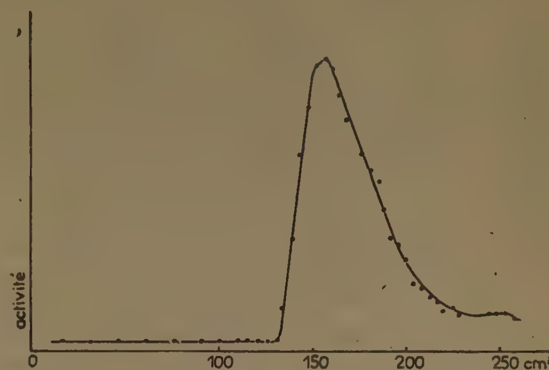
Une des premières interprétations du phénomène est d'ordre cinétique (7). Elle porte sur les différences de vitesse d'échange pour la diffusion dans la couche externe et à l'intérieur de la particule. C'est justement pour les éléments de transition que cette différence est le plus sensible. La vitesse de diffusion interne peut atteindre 30 minutes, tandis que la diffusion externe a lieu en moins d'une minute. La concentration des ions en contact avec la résine conditionne ce phénomène. La diffusion interne commence à des concentrations variables suivant les ions et est de l'ordre de 10^{-3} à 10^{-2} M. On conçoit fort bien que si les conditions de fixation sont telles qu'elles aient permis une forte pénétration à l'intérieur des particules de résine, l'équilibre de désorption sera long à réaliser pour ces portions et portera sur de nombreux plateaux d'élution. De là provient l'élargissement du front arrière de l'élution et le phénomène de queue, même quand on opère lentement en ne dépassant jamais 1 cm^3/cm^2 de colonne par minute, comme nous l'avons fait. On a bien donc un manque d'équilibre en ce cas, mais on ne peut y pallier sans nuire à d'autres facteurs de diffusion de la colonne et sans prolonger l'élution. On peut remarquer que la majorité des séparations indiquées dans la littérature, dans des conditions analytiques ou sur des radioéléments, se fait en utilisant la diffusion externe seule.



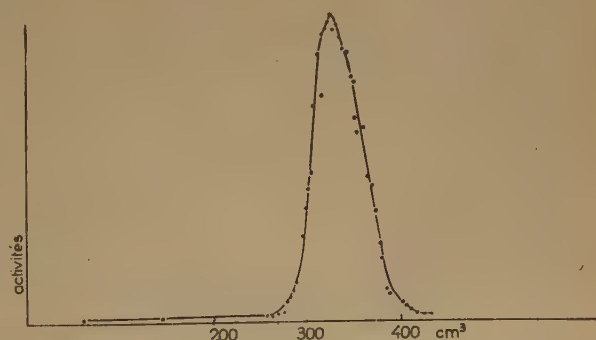
— Courbe I. — Colonne d'amberlite IR 100, 200-250 mesh, 12,4 cm de long × 0,7 diamètre ; adsorption 6 mg Cl_2Ni + Cl_2Co équimolaires à 1 M ; éluant HCl 0,6 N, v. 6 cm^3/h.

Mais, même quand les conditions cinétiques de diffusion sont réalisées, il faut éviter certaines positions d'échange à l'adsorption. Ainsi sur une colonne d'amberlite IR 100, où nous obtenions une bonne séparation Na-K en faisant adsorber une solution $\frac{M}{10}$, nous n'en avons pas obtenu en fixant la même quantité en solution très concentrée.

Dans les cas où il y a une queue d'élution, on peut supposer qu'il existe plusieurs niveaux statistiques d'échange dont les probabilités d'échange sont différentes. C'est le cas quand on arrive à supprimer la queue en augmentant graduellement la teneur en H^+ de l'éluant ou en opérant par déplacement. Dans ce dernier cas, on utilise un ion à probabilité d'échange voisine de celle des ions à séparer et cela pour plusieurs niveaux.



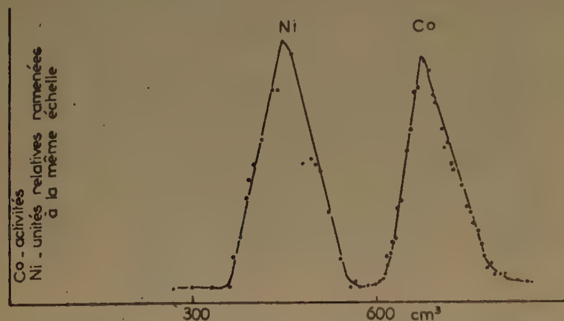
— Courbe II. — Même colonne, même quantité adsorbée, mais à $\frac{M}{10}$; même éluant, v. 7,7 cm^3/h.



— Courbe III. — Amberlite IR 100, 120-150 mesh, 20 cm × 0,7 ; fixation à $\frac{M}{100}$ de Co seul, éluant HCl 0,3 N, v. 8 cm^3/h.

Ces deux méthodes de séparation présentent de nombreux inconvénients. Si on augmente trop la concentration en H^+, on arrive à faire chevaucher

les zones d'élution des produits à séparer. Quand on utilise une séparation par déplacement, ainsi en introduisant Mn pour séparer Ni de Co, on est obligé d'introduire un ion à propriétés voisines de celles des ions à séparer et on se trouve devant un nouveau problème de séparation à résoudre ultérieurement. Cela peut présenter de forts inconvénients dans les conditions de radioactivité.



— Courbe IV. — Amberlite IR 100, 120-150 mesh, 45 cm × 0,7; fixation à $\frac{2\ M}{1.000}$ 8 mg $Cl_2Ni + Cl_2Co$; éluant HCl 0,3 N, v. 9 cm³ h.

Il peut par ailleurs être gênant dans certains cas d'avoir à effectuer une adsorption pour de fortes dilutions et on est fort limité dans les charges de la colonne. Pour pouvoir opérer quand même, il y a intérêt à bloquer certaines positions d'échange défavorables dans les conditions de la colonne considérée. On peut le faire comme LURJÉ et FILLIPOVA ([6]) en mettant la colonne sous la forme K^+, plus difficile à échanger que H^+ ou NH_4^{++} généralement employés. Il est alors nécessaire d'introduire l'ion considéré dans l'éluant pour que toutes les parties de la colonne soient toujours sous forme K quand le front des ions élués les atteint. L'ion ainsi utilisé peut avoir des propriétés différentes des ions à séparer et on l'élimine plus facilement que dans le cas du déplacement. On peut encore opérer en présence de solvants organiques qui limitent l'ionisation de certaines positions des groupes échangeurs et cela de façon statistique jusqu'à ce que les résines à groupes échangeurs bien déterminés ne permettent de définir plus exactement les positions favorables et défavorables à une séparation donnée.

BIBLIOGRAPHIE

(1) GAPON. — *Zh. Anal. Khimi S.S.S.R.* (1949), n° 4, 131-5.
(2) GLUECKAUF. — *Journ. Chem. Soc.* (1947), 1302.
(3) YANG JENG TSONG. — *Thèse*, Paris (1951).
(4) PROKHOROV, YANKOVSKY. — *Zav. Lab. S.S.S.R.* (1947), **13**, 656.
(5) KRAUS, MOORE. — *Journ. Am. Chem. Soc.* (1952), **74**, 843. (1953), **75**, 460.
BLASIUS, NEGWER. — *Naturwiss* (1952), **39**, 251.
Et pour différents éléments de transition :
KRAUS, NELSON, SMITH. — *Journ. Phys. Chem.* (1954), **58**, n° 1, 11.
(6) LURJÉ, FILLIPOVA. — *Zav. Lab. S.S.S.R.* (1948), **14**, 159.
(7) La question cinétique est revue dans plusieurs ouvrages. On peut trouver une bibliographie récente par exemple dans *Samuelson Ion exchangers in analytical Chemistry*, Uppsala (1952).

DESCRIPTION D'UN APPAREIL POUR L'ÉTUDE DE LA DIFFUSION DE LA LUMIÈRE

par C. WIPPLER et G. SCHEIBLING
Centre de Recherches sur les Macromolécules, Strasbourg

Manuscrit reçu le 6-3-54

Les méthodes d'analyses de solutions de macromolécules, basées sur la mesure de l'intensité de la lumière qu'elles diffusent, comptent depuis plusieurs années parmi les méthodes d'investigation les plus puissantes dans le domaine de la recherche sur les grosses molécules. C'est qu'elles permettent non seulement la détermination de la masse moléculaire, mais aussi, lorsque les conditions sont favorables, celle de la forme et de la dimension des particules en solution.

Elles donnent également des renseignements sur les diverses interactions que l'on peut rencontrer au sein d'une solution.

Nombreuses sont les descriptions d'appareils pour l'étude de la diffusion de la lumière (1). Cependant, leur diversité témoigne de la difficulté qu'éprouvent les chercheurs pour mettre au point un instrument qui leur donne pleine satisfaction.

C'est qu'en effet la construction d'un appareil est nécessairement une suite de compromis entre des qualités par ailleurs incompatibles. Dans ce qui suit, nous nous sommes efforcés de justifier le choix des solutions que nous avons adoptées.

PRINCIPE DE L'APPAREIL

On sait que le principe de l'expérience à réaliser est très simple : il s'agit d'éclairer vivement une cellule contenant la solution à étudier et de mesurer l'intensité de la lumière diffusée par cette solution dans différentes directions.

Définition des faisceaux lumineux incident et diffusé.

Afin de pouvoir déterminer avec le maximum de précision les angles que font entre eux le faisceau incident et le faisceau diffusé, on a évidemment intérêt à avoir un faisceau incident constitué par des rayons lumineux parallèles entre eux, et comme l'on aura à mesurer des intensités de lumière très faibles, il faut que le flux lumineux incident soit aussi grand que possible.

Il semblerait qu'il suffise pour cela de placer une « source ponctuelle » au foyer d'une lentille. Mais, du fait que la source a nécessairement une surface non nulle, les rayons lumineux qui ont traversé la lentille ne sont plus parallèles entre eux. Si alors on réduit la surface de la source, il faut employer des brillances d'autant plus grandes que le parallélisme est mieux réalisé. Dès le départ, nous nous trouvons contraints à un compromis.

Parmi diverses solutions équivalentes possibles, voici celle que nous avons adoptée pour des raisons pratiques qui découleront de la suite de l'exposé.

Le faisceau incident est défini par deux fentes F_1 et F_2 (fig. 1) d'égale grandeur. F_1 et F_2 sont séparés par une distance égale à 2 f.



Fig. 1

La source lumineuse S est placée ou projetée en F_1. Dans le plan de F_2, une lentille L_2 de distance focale f forme de F_1 une image en vraie grandeur au centre de la cellule de mesure.

Les critères qui nous ont conduits au choix des dimensions sont les suivants :

θ étant l'angle moyen entre les directions du faisceau incident et du faisceau diffusé, nous nous sommes imposé un angle $\theta \pm d\theta$ entre les rayons extrêmes des faisceaux.

Cet angle $d\theta$ a été pris égal à 1°30', c'est-à-dire de telle sorte que l'intensité de la lumière diffusée

par du benzène pur produise un courant d'environ 5.10^{-7} A à la sortie d'une cellule photoélectrique à multiplicateur d'électrons.

La forme et les dimensions des fentes sont une conséquence du choix de la forme de la cellule de mesure, choix sur lequel nous reviendrons plus loin.

Les conditions imposées au faisceau de lumière diffusée sont identiques à celles imposées au faisceau incident. Le faisceau diffusé est donc défini par deux fentes F_3 et F_4 (fig. 2), séparées par une distance 2 *f*. La fente F_3 est placée à quelques mm

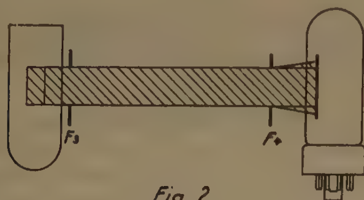


Fig. 2

de la cellule de mesure. L'intersection du faisceau incident et du faisceau diffusé définit un volume diffusant centré sur l'axe de la cellule de mesure. Le flux de lumière diffusée est mesuré à la sortie de F_4 avec une cellule photoélectrique du type à multiplicateur d'électrons. Etant donné la qualité des cellules actuelles, cette méthode nous paraît plus précise et certainement plus commode que les méthodes de mesures purement optiques.

Polarisation.

L'état de polarisation de la lumière diffusée peut fournir des renseignements sur la structure chimique des molécules étudiées ([2]).

Il faut donc prévoir un moyen de polarisation tant du faisceau incident que du faisceau diffusé. De nombreux auteurs ont fait appel à des polaroïdes. Cependant, nous n'avons pas choisi ce dispositif, car la polarisation de la lumière qui a traversé un polaroïde est loin d'être totale.

Ainsi, nous avons constaté que les polaroïdes dont nous disposions laissaient passer 1 à 3 % de l'intensité de la vibration qu'ils auraient due absorber totalement. Les polaroïdes se sont montrés particulièrement insuffisants pour les courtes longueurs d'ondes, qui sont précisément les plus intéressantes pour les mesures de diffusion de la lumière.

D'autre part, les polaroïdes ont un très mauvais coefficient de transmission ; ils absorbent près de 50 % de l'intensité de la vibration qu'ils devraient transmettre.

Tous ces inconvénients n'existent pas avec des glazebrooks et c'est uniquement à eux que nous nous sommes adressés pour notre montage.

La cellule de mesure.

La cellule cylindrique présente le maximum d'avantages. En particulier, elle évite des corrections de réfraction par trop douteuses.

Son diamètre intérieur, d'environ 30 mm, a été choisi suffisamment grand pour ne pas perturber les faisceaux lumineux.

Pour les mesures de très faible intensité, il est nécessaire que la finition de la cellule soit parfaite et seule une cellule taillée dans un bloc de verre optique peut satisfaire à toutes les exigences.

Mais, pour les mesures courantes, des globes d'ampoules électriques ont donné pleine satisfaction. Leur verre soufflé ne présente pas les filets, dus à l'étirement, que l'on rencontre inévitablement sur les tubes ordinaires. La faible épaisseur de leur paroi limite à la fois la diffusion parasite due aux inhomogénéités du verre et les déformations des faisceaux lumineux.

La lumière parasite.

Le seul reproche sérieux que l'on puisse faire aux cellules de forme cylindrique, c'est qu'elles n'empêchent pas, d'une façon absolue, les rayons réfléchis sur ses parois de pénétrer à l'intérieur du système optique de mesure de la lumière diffusée.

Ces réflexions sont extrêmement gênantes et, pour limiter leur importance, nous avons repris la solution de ZIMM ([1]) qui consiste à plonger la cellule de mesure dans du benzène, dont l'indice de réfraction est voisin de celui du verre.

De plus, pour éviter au faisceau lumineux la traversée de surfaces optiques mal définies, cause de déformation et de dépolarisation, le faisceau incident d'abord vertical pénètre dans le bac contenant le benzène et est ensuite réfléchi horizontalement par le prisme P_2 (fig. 5).

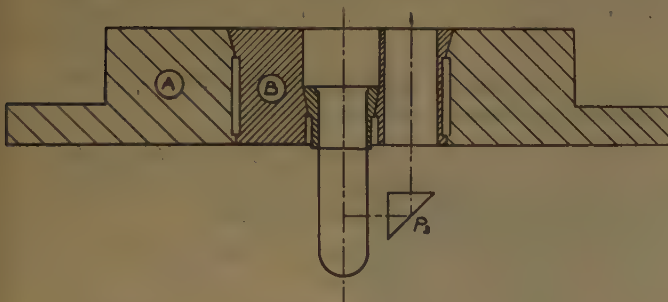
Le faisceau diffusé suit un trajet analogue. Cette disposition a, en outre, l'avantage de simplifier la réalisation du thermostatage et de l'étanchéité à la lumière de l'appareil.

REALISATION PRATIQUE

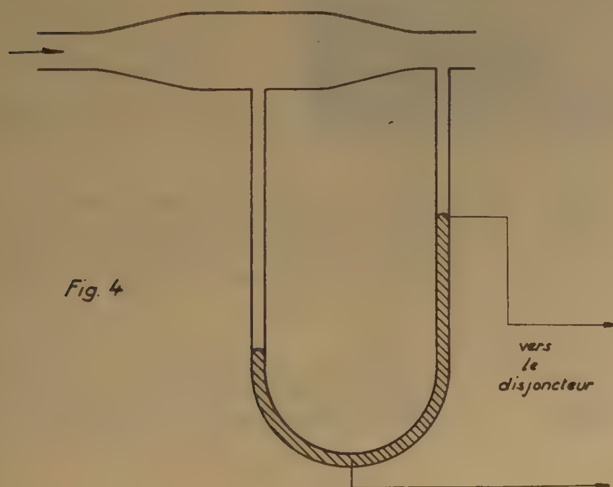
Pour garantir à l'appareil une stabilité mécanique suffisante, nous lui avons donné une forme très ramassée et nous avons largement fait appel à des pièces coulées.

L'ossature consiste en deux pièces en duraluminium.

L'une, A (fig. 3) est fixe, l'autre, B est mobile autour de son axe à l'intérieur de A. La pièce centrale B porte la cellule de mesure et le système optique de mesure du faisceau diffusé.

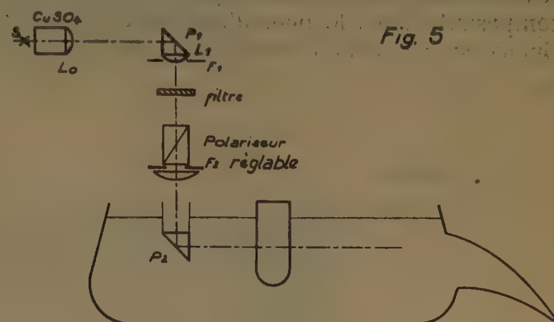


La source de lumière est une lampe à vapeur de mercure à surpression refroidie par eau. Elle est constituée par un brûleur de lampe Philips SP 500 monté dans un carter spécial, d'encombrement réduit et permettant également de refroidir efficacement une cuve à sulfate de cuivre, placée sur le trajet du faisceau lumineux.



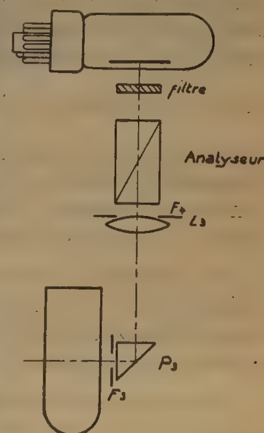
Pour éviter la détérioration de la lampe en cas de diminution du débit de l'eau de refroidissement, le courant d'alimentation électrique est automatiquement coupé lorsque la différence de pression entre l'entrée et la sortie d'un venturi vient à chuter (fig. 4). Des raisons d'ordre pratique interdisent de placer la source lumineuse directement en arrière de la fente F_1, comme nous l'avions envisagé plus haut.

C'est pourquoi une lentille L_0 (fig. 5) qui sert en même temps de cloison à la cuve à sulfate de cuivre, projette de la source S une image sur le plan de F_1, de telle sorte que cette image recouvre



totalement F_1. Avant d'arriver en F_1, toujours pour des raisons d'ordre pratique, le faisceau est réfléchi sur prisme P_1, et traverse une lentille L_1 qui joue le rôle de condenseur. Entre F_1 et F_2 sont disposés, de façon accessible, des filtres (monochromes ou neutres) et le glazebrook polariseur.

Après sa réflexion sur P_2, le faisceau continue son chemin dans le benzène, traverse la cellule de mesure et va ensuite se perdre dans un piège à lumière constitué par une corne noircie. Le système optique de mesure du faisceau diffusé, logé dans la pièce B (fig. 6) est analogue à celui du faisceau incident : L_3 forme l'image de F_3 éclairée par le volume diffusant, en vraie grandeur, sur la photocathode d'une cellule photoélectrique à multiplicateur d'électrons.

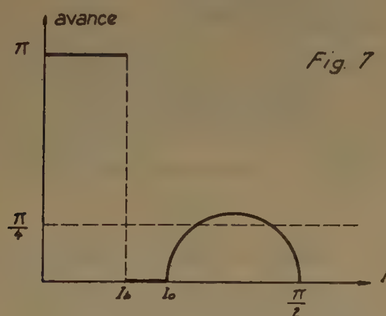


La pièce mobile B peut être bloquée dans des positions prédéterminées par un système d'encliquetage. On assure ainsi la reproductibilité et la définition quasi-parfaite des angles θ que font entre eux faisceau incident et faisceau diffusé.

Le bac à benzène est entouré par l'eau de thermostation. Une résistance commandée par un thermomètre à contact maintient la cellule de mesure à la température voulue à $\pm$ 0,1° près.

Remarque. — Avant de terminer la description de cet appareil, nous voudrions attirer l'attention sur le fait suivant :

Lorsque l'on impose à un faisceau de lumière polarisée une réflexion sur un prisme, il faut avant tout se demander si cette réflexion ne modifiera pas l'état de polarisation du faisceau. On sait, en effet, qu'il s'introduit une avance apparente de phase de la composante dans le plan d'incidence du vecteur lumineux sur la composante perpendiculaire à ce plan.



Avance de la vibration réfléchie située dans le plan d'incidence (d'après J. Lemoine et A. Blanc, *Traité de Physique*).

Cette avance est fonction de l'angle d'incidence. Elle est égale à π jusqu'à l'angle brewstérien, puis nulle jusqu'à l'angle limite ; elle augmente ensuite, passe par un maximum et s'annulle de nouveau quand l'incidence devient égale à $\frac{\pi}{2}$ (fig. 7).

Mais, dans les mesures de diffusion de la lumière, les seules vibrations intéressantes sont les vibrations contenues dans le plan des faisceaux incident et diffusé ou perpendiculaire à ce plan.

Par conséquent, la traversée des prismes ne dépolarisera pas le faisceau. Ce raisonnement serait rigoureusement exact si le faisceau était uniquement constitué de rayons parallèles.

Nous avons vu qu'il n'en était rien. A la sortie du prisme, le faisceau contiendra donc une faible quantité de lumière polarisée elliptiquement. Nous avons toutefois vérifié que l'extinction du faisceau incident, lorsqu'on l'observe directement avec le système récepteur se faisait à mieux de 3.10^{-4}. Ce qui est plus que suffisant puisque, dans ces conditions, le facteur qui limite la précision des mesures de dépolarisation est la convergence des faisceaux incidents.

Le faible pourcentage de lumière elliptique a, par contre, l'avantage de permettre un réglage facile et précis de la position des glazebrooks.

En effet, lorsque les glazebrooks sont à l'extinction et que les vecteurs lumineux ayant traversé les polariseurs sont soit dans le plan d'incidence soit perpendiculaire à ce plan, et seulement dans ce cas, on observe en regardant directement le faisceau incident, une raie noire centrale sur un fond légèrement éclairé.

Correction de volume diffusant en fonction de l'indice de réfraction de la solution.

Les rayons lumineux subissent à leur entrée dans la cellule de mesure une déviation qui est fonction de l'indice de réfraction de la solution.

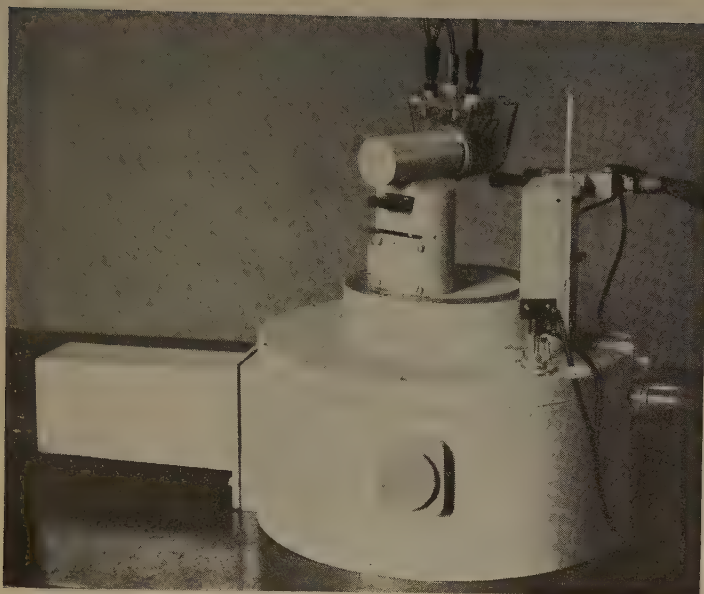
Par conséquent, le volume diffusant observé dépend lui aussi de cet indice.

En appliquant au cas particulier de l'appareil que nous venons de décrire un calcul analogue à celui de Hermans et Levinson ([3]), on peut montrer que le volume diffusant est proportionnel à n^{-2} (n, indice de réfraction de la solution étudiée). Nous avons contrôlé la validité de cette relation en déterminant la masse moléculaire M de fractions de polystyrolène dissoutes dans les solvants d'indices différents. Les résultats expérimentaux obtenus figurent dans le tableau I. M a été calculé à partir de l'intensité

Tableau I

Solvant	n_0	dn/dc	M′	M	B_n.CGS	$\sqrt{\overline{h^2}}$ Å
Fraction I.						
Benzène	1,500	$0,106_4$	378.000	378.000	9.10^6	795
Cyclohexanone ..	1,450	$0,150_3$	378.000	353.000	7.10^6	740
Dioxane	1,422	$0,172_3$	425.000	384.000	8.10^6	740
Butanone........	1,378	$0,220_0$	450.000	380.000	$1,7.10^6$	615
Fraction II.						
Benzène	1,500	$0,106_4$	720.000	720.000	9.10^6	1.110
Dioxane	1,422	$0,172_3$	778.000	700.000	8.10^3	1.070
Butanone........	1,378	$0,220_0$	803.000	680.000	$0,9.10^6$	770

diffusée par la solution extrapolée à concentration et à angle de diffusion θ nuls (fig. 8), suivant la méthode de Zimm ([4]). Dans le tableau I, M′ est la valeur de la masse moléculaire que l'on obtiendrait sans tenir compte de la variation du volume diffusant. M est donc égale à $M'.n^{-2}$. Précisons que nous avons pris comme étalon le benzène et admis pour



Appareil pour l'étude de la diffusion de la lumière.

la constante de RAYLEIGH la valeur donnée par CARR et ZIMM de 16,0 . 10^{-6} pour $\lambda = 5.460$ Å. La variation de l'indice de la solution en fonction de la concentration en soluté, $\frac{dn}{dc}$, a été mesurée avec un réfractomètre PULFRICH à cuve différentielle.

Nous avons également porté dans le tableau I d'autres grandeurs caractéristiques obtenues à partir des mesures de diffusion de la lumière.

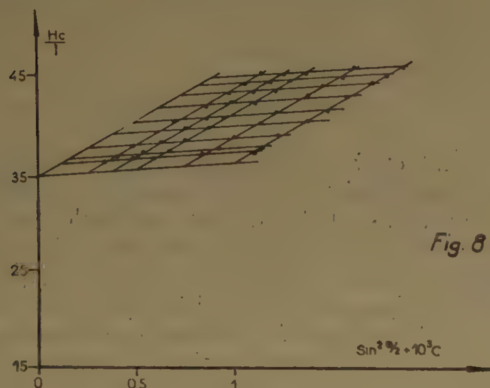


Diagramme de diffusion de la lumière. Polystyrolène. Fraction II, en solution dans la butanone.

Ainsi B est le second coefficient du viriel déterminé par la formule :

$$\frac{Hc}{I} = \frac{1}{M} + \frac{2\,Bc}{RT}$$

où H est une constante et I l'intensité diffusée par la solution à angle θ nul. h^2 est l'écart quadratique moyen entre les extrémités de la molécule de polystyrolène, calculé en supposant que la molécule peut être considérée comme une pelote statistique.

La dépolarisation, c'est-à-dire le rapport de la composante horizontale à la composante verticale de la lumière diffusée par le polymère est de l'ordre de 0,005 et peut donc être considérée comme nulle aux erreurs d'expériences près.

Nous avons également mesuré par diffusion de la lumière la masse moléculaire d'un échantillon de sérumalbumine à pH 5,3 ; cette masse a été trouvée égagle à 76.400 en bon accord avec les mesures publiées par ailleurs (5).

Ce travail a été exécuté au Centre de Recherches sur les Macromolécules de Strasbourg, dirigé par M. Ch. SADRON, que nous remercions ici pour l'intérêt qu'il a porté à cette réalisation.

BIBLIOGRAPHIE

(1) PUTZEYS et BROSTEAUX. — *Trans. Far. Soc.* (1935), **31**, 1314.
H. J. HADOW, H. SCHEFFER et J. C. HYDE. — *Canadian J. Research* (1949), **27**, 791.
B. A. BRICE, M. HALWER et R. SPEISER. — *J. Optical Soc. Am.* (1950), **40**, 768.
BISCHOFF. — *Thèse Liége.*
C. I. CARR et B. J. ZIMM. — *J. Chem. Phys.* (1950), **18**, 1616.
P. BOSWORTH, C. R. MASSON, H. W. MELVILLE et F. W. PEAKER. — *J. Pol. Sci.* (1952), **IV**, n° 6, 565-574.
(2) HORN, BENOIT et OSTER. — *J. Chim. Phys.* (1952), **48**, 11-12.
H. BENOIT. — *C. R. Ac. Sc.* (1953), **10**, 319.
(3) J. J. HERMANS et S. LEVINSON. — *J. Opt. Soc. Am.* (1951), **41**, n° 7, 460.
(4) B. H. ZIMM. — *J. Chem. Phys.* (1948), **16**, 1093-1107.
(5) Ch. SADRON. — *Progress in Biophysics*, **3**, p. 284. Pergamon Press, London (1953).

SUR LA GRANDEUR DES ÉNERGIES DE CONJUGAISON DES ÉTHERS ET DES THIOÉTHERS AROMATIQUES

par HENRI LUMBROSO
(Laboratoire de Chimie Générale, Sorbonne)

Manuscrit reçu le 9-3-54

SOMMAIRE

L'analyse des moments dipolaires de quelques éthers et thioéthers « flexibles » de la série aromatique (fig. 2) permet de déterminer la grandeur des énergies de conjugaison des substituants $-OCH_3$ et $-SCH_3$ avec les radicaux conjugués, phényle et α-naphtyle. Admettant pour la variation de l'énergie de conjugaison avec l'angle d'éjection du substituant $-XCH_3$ la fonction $E = E_0 \cos^2 \varphi$, on trouve pour valeurs de E_0(relatives à un seul substituant) : dérivés dihalogénés en 2,5 du diméthoxy-1,4 benzène : 1,2 kcal./mole ; diméthoxy-1,4 naphtalène : 1,2 kcal./mole ; diméthoxy-1,5 naphtalène : 3 kcal./mole ; di(méthylthio)-1,4 naphtalène : 0,6 kcal./mole; di(méthylthio)-1,5 naphtalène : 0,9 kcal./mole. Les valeurs proposées pour les éthers sont peut-être sous-estimées de 1 kcal./mole. A ces valeurs de E_0, il convient d'ajouter les énergies de compression des liaisons C-O et C-S, soit respectivement 2,2 et 0,8 kcal./mole. Les valeurs des énergies de conjugaison ainsi obtenues sont discutées et comparées à celles déduites des données thermodynamiques.

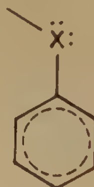
Dans ce mémoire, nous nous proposons de préciser la valeur de l'énergie de conjugaison de quelques éthers et thioéthers de la série aromatique en utilisant une méthode originale basée sur l'analyse des moments dipolaires des composés de la figure 2, p. 208.

1. — Introduction

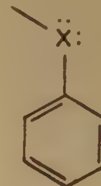
On connaît l'intérêt que présente l'énergie de résonance des molécules d'hydrocarbures aromatiques hétéro-substituées telles que les molécules d'anisol, de thioanisol... [1]. Malheureusement l'énergie de conjugaison, qui en dérive par soustraction de l'énergie de résonance de l'hydrocarbure non substitué, est fort mal connue. L'énergie de conjugaison dont nous chercherons à préciser la grandeur dans le présent travail est la conséquence de ce qu'on appelle généralement l'effet mésomère du substituant et dérive de la conjugaison de la paire libre $n(p_z)^2$ de l'hétéroatome substituant avec le système d'électrons π du système conjugué adjacent (dans le cas des substituants répulsifs). L'énergie de conjugaison est égale, par définition, à la différence entre l'énergie de la molécule hétéro-conjuguée réelle (chaleur d'atomisation) et l'énergie calculée pour une molécule hypothétique de structure identique (longueurs de liaisons et angles intervalentiels égaux, même état d'hybridation des atomes...), mais dans laquelle le substituant ne serait pas conjugué avec le radical non saturé adjacent (*b*, fig. 1).



a) molécule hétéro - conjuguée réelle : système à huit électrons π occupant quatre orbitales moléculaires.



b) schéma hypothétique : système à huit électrons π dont deux occupent une orbitale atomique localisée autour de X, et les six autres les trois orbitales moléculaires du benzène légèrement perturbées par l'effet inductif de X.



c) schéma hypothétique : toutes les liaisons sont localisées, les distances interatomiques, les angles, l'état d'hybridation des atomes sont supposés identiques à ceux de la molécule *a*.

Fig. 1.

L'énergie de résonance « verticale » [2] de la molécule conjuguée hétérosubstituée (C_6H_5X-, pour fixer les idées), référée au schéma de Kékulé, correspond à la différence entre les énergies de la molécule réelle et du schéma *c* (fig. 1) ; celui-ci ne diffère du schéma *b* que par le *seul* fait que les liaisons y sont localisées. Les données calorimétriques (chaleur d'hydrogénation, chaleur de combustion...) ne permettent pas de calculer l'énergie de résonance verticale d'un système conjugué puisqu'elles comparent la chaleur d'atomisation mesurée à la chaleur d'atomisation du schéma *c* calculée à partir des valeurs expérimentales des énergies des liaisons C-C, C=C, C-H et C-X appartenant à des molécules aliphatiques judicieusement choisies [3] et que, pour de nombreuses raisons [4, 5, 6], il n'est pas légitime d'admettre que ces énergies de liaison aient la même valeur dans les molécules aliphatiques et dans le schéma *c*, tel que nous l'avons décrit (voir la légende au-dessous de la figure 1, *c*). Il est donc nécessaire, pour obtenir des valeurs significatives de l'énergie de résonance à partir des grandeurs thermodynamiques, d'effectuer certaines corrections [2] à la valeur de l'énergie du schéma *c* calculée par additivité des énergies de liaisons. Le problème est, en réalité, assez complexe et n'a été considéré complètement que récemment pour les molécules de butadiène [2] et de benzène [2, 7]. Ce problème, dans le cas des hydrocarbures conjugués, ne sera pas mentionné dans cet article : comme il est aisé de le vérifier, la valeur attribuée à l'énergie de résonance de l'hydrocarbure non substitué n'influe pas sur la valeur calculée de l'énergie de conjugaison, à condition d'admettre que les corrections à apporter au calcul par additivité de l'énergie du schéma *c* soient les mêmes pour la molécule d'hydrocarbure non substitué et pour le radical conjugué présent dans la molécule d'hydrocarbure substitué. Mais il faudrait en revanche, si l'on veut obtenir une valeur significative de l'énergie de conjugaison verticale de la molécule Ar-X (Ar : radical aromatique), considérer les facteurs suivants dans le calcul de l'énergie du schéma *b* (*) : 1° la polarité de la liaison C-X est différente dans les molécules de Ar-X- et de R-X- (R : radical aliphatique) à cause de l'état d'hybridation différent du carbone substitué ; 2° l'intégrale de recouvrement entre les orbitales hybridées 2 $p\sigma$ du carbone et *n* $p\sigma$ de l'hétéroatome X dépend de la composition de l'orbitale du carbone, composition qui n'est pas la même pour un carbone aliphatique et pour un carbone aromatique ; 3° divers effets tels que l'effet d'environnement, les interactions liaison-liaison, etc. qui influent sur la valeur des énergies de liaisons ne sont pas identiques dans les molécules R-X- et Ar-X- [8] ; 4° les distances interatomiques C-X sont plus courtes dans les composés aromatiques que dans les composés aliphatiques (*). Enfin, un calcul complet de l'énergie du schéma de référence *b* (fig. 1) devrait inclure l'énergie résultant de la perturbation du radical conjugué par l'effet inductif du substituant, le calcul des potentiels électrostatiques (de Keesom) entre groupements polaires, des potentiels d'induction (de Debye) entre dipôles inducteurs et moments induits, et des potentiels de dispersion (de London) entre groupements voisins [cf. Stuart [10]]. L'évaluation de toutes ces corrections est impossible. On peut tenir compte du facteur (4) en ajoutant à l'énergie de conjugaison empirique (thermochimique) l'énergie de compression de la liaison C-X que l'on peut estimer à partir de la constante de force. Toutes ces corrections n'ont pas été considérées dans le calcul des énergies de résonance par Pauling [11], Syrkin [12] (méthode des énergies de liaison) et par Wheland [13] (méthode des chaleurs de combustion des liaisons qui en dérivent et présente, par suite, les mêmes inconvénients). La méthode des groupes équivalents de Franklin [14] tient compte, dans une certaine mesure, de l'effet (3). Mais on ne peut négliger les autres facteurs comme l'ont montré Walsh [5] pour l'effet (1) et Maccoll [15] pour l'effet (2). Ces deux effets tendent, concurremment à l'effet mésomère, à accroître l'énergie globale de la liaison C ⩦ X et, en les négligeant, on surestime la valeur de l'énergie de conjugaison.

Ces quelques considérations sur la difficulté de l'évaluation de l'énergie de conjugaison suffisent à montrer à quel point les valeurs non corrigées de la littérature (tableau I) sont peu significatives.

Tableau I

Energies de conjugaisons de quelques molécules (en kcal./mole)

	Pauling [11]	Syrkin [12]	Wheland [13]	Franklin [14]
Phénol	7		9	1
Anisol	10	5,2 (phénétol)		
Aniline	6	6,3	10	3
p. Diméthoxybenzène	25 [a]			

[a] Calculée par Goodwin, Przybylska et Robertson [16] à partir de la chaleur de combustion mesurée par Stohman, Rodatz et Herzberg (1888).

(*) L'énergie du schéma *b* s'obtient en ajoutant à l'énergie du schéma *c* l'énergie de résonance de l'hydrocarbure non saturé.

(*) Les énergies de liaison dépendent également de la valeur attribuée à la chaleur de sublimation du diamant [cf. Skinner [9]], mais ceci n'intervient pas dans le calcul des énergies de résonance (6).

D'autres méthodes, applicables seulement aux acides ou aux bases [17], permettent une estimation de l'énergie de conjugaison, mais là encore diverses corrections doivent être effectuées. WEPSTER [18] évalue à 4 kcal./mole l'énergie de conjugaison des $\mu = 2{,}09$ D [23)] et du diméthoxy-1,5 naphtalène [III, Y = H, X = O, $\mu = 0{,}67 \pm 0{,}1$ D [23]] (fig. 2). Nous étudions actuellement les moments des dihalogéno-2,5 di(méthylthio)-1,4 benzènes (I, Y = Hal., X = S) (*).

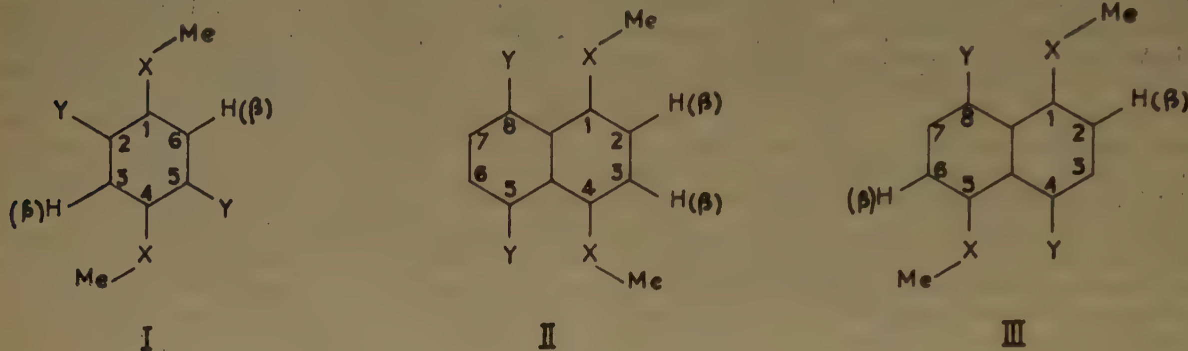


Fig. 2.

amines aromatiques à partir des constantes de dissociation de l'aniline et de la benzoquinuclidine — molécule non hétéro-conjuguée [19] —, en tenant compte de l'effet inductif du carbone aromatique [17].

La méthode de calcul des énergies de conjugaison utilisée dans ce travail, méthode basée sur l'analyse de quelques moments dipolaires expérimentaux, présente l'avantage de ne nécessiter aucune des corrections explicitées plus haut (sauf la correction de compression des liaisons) ; elle fait intervenir, en revanche, d'autres hypothèses de nature très différente dont nous discuterons la validité et l'influence sur les valeurs des énergies de conjugaison obtenues.

2. — Description de la méthode

A. *Choix du modèle moléculaire.* — Dans diverses publications antérieures [20, 21], nous avons communiqué les résultats des mesures, à 20° C, de moments électriques du ditertiobutyl-2,5 diméthoxy-1,4 benzène [I, Y = tBu, $\mu = 1{,}24$ D (recalculé) ; KHARASH, OESPER et LEWIS [22] indiquaient pour ce corps $\mu = 1{,}47$ D, recalculé [23] : $\mu = 1{,}23$ D], du diiodo-2,5 diméthoxy-1,4 benzène [I, Y = I, $\mu = 1{,}01$ D (recalculé)], du di(méthylthio)-1,4 naphtalène [III, Y = H, X = S, $\mu = 1{,}93$ D [21]] et du di(méthylthio)-1,5 naphtalène [III, Y = H, X = S, $\mu = 1{,}29$ D [21]]. EVERARD et SUTTON ont déterminé, à 25° C, les moments du dichloro-2,5 diméthoxy-1,4 benzène [I, Y = Cl, $\mu = 1{,}03$ D [23]], du dibromo-2,5 diméthoxy-1,4 benzène [I, Y = Br, $\mu = 1{,}01$ D [24]], du diméthoxy-1,4 naphtalène [II, Y = H, X = O,

Tous ces composés (fig. 2) ont des moments différents de ceux calculés sur la base d'une libre rotation des liaisons -XMe (Me : méthyle) autour des axes C-X, d'un mélange équiparti d'isomères *cis* et *trans* plans rigides, ou bien encore d'un mélange en proportions égales d'isomères flexibles dans lesquels les liaisons mobiles -XMe effectueraient des oscillations de torsion gênées autour de positions d'équilibre moyennes correspondant aux isomères plans (*cis* et *trans*). Les moments calculés pour ces trois modèles sont égaux [24, 25] : $\mu = 1{,}77$ D pour les composés oxygénés (I, II, III, X = O), $\mu = 1{,}87$ D pour les dérivés sulfurés (II, III, X = S). Ce résultat montre que dans tous ces composés certaines configurations moléculaires sont interdites par suite de l'encombrement stérique apporté par le substituant Y (fig. 2). Les moments mesurés de ces composés diffèrent également des moments calculés sur la base d'une configuration plane rigide unique : $\mu = 0$ D pour les composés I et III, $\mu = 2{,}45$ D, pour les composés II oxygénés [23], $\mu = 2{,}40$ D, pour les composés II sulfurés [21], ce qui montre que l'énergie résultant de la conjugaison de X avec les radicaux conjugués phényle et α-naphtyle n'est pas assez grande pour stabiliser les structures planes (non encombrées) de ces molécules. D'autre part, l'énergie de conjugaison décroît continûment avec l'éjection de la liaison -XMe [cf. [26] pour la bibliographie sur ce sujet]. Les moments trouvés pour les composés de la figure 2 sont distincts de ceux calculés sur la base d'oscillations de torsion libres

(*) 1 D = 10^{-18} c.g.s.é.s.

des liaisons -XMe dans les dièdres stériquement permis [21, 24, 25], confirmant, par ce fait, l'existence de l'effet de conjugaison du substituant XMe avec les radicaux aromatiques.

D'autres hypothèses ont été proposées pour expliquer les valeurs des moments expérimentaux de ces composés : *a)* un mélange de deux isomères plans rigides, non équiparti à cause de l'encombrement différent apporté par le substituant Y d'une part et par l'hydrogène β (fixé au carbone en ortho du substituant principal XMe) d'autre part [24] ; *b)* un mélange équimoléculaire d'isomères non plans rigides aisément interconvertissables dans lesquels les liaisons -XMe seraient éjectées de façon permanente par l'hydrogène β d'un côté ou de l'autre du plan du radical conjugué [23]. Everard et Sutton ont écarté l'hypothèse *a* [24]. L'hypothèse *b* a déjà été discutée [20] et écartée, au moins en partie [20, 27] ; elle est sans doute beaucoup moins probable que ne le pensaient Everard et Sutton [23] sur la base de la grande interférence stérique entre le méthyle lié à l'oxygène (dans les composés I, II et III, X = O) et l'hydrogène β pour les configurations planes. Ces auteurs admettaient pour évaluer cette interférence stérique, pour l'angle COMe la valeur de 110°, pour les distances interatomiques C-O, Me-O et Car.-H les valeurs respectives 1,43 et 1,08 Å et pour les rayons de Van der Waals (R_e) des groupes en contact $R_e(H)$ = 1,2 Å [28], $R_e(Me)$ = 2,0 Å [29]. Avec ces données, le diamètre commun aux sphères de Van der Waals de H et de Me est de Δ = 1,1 Å. Pour les dérivés sulfurés II et III, X = S, en admettant C — S = 1,75 Å, Me — S = 1,81 Å, CSMe = 110° [21, 50], et les données géométriques précédentes, le diamètre de la zone d'interférence stérique de Me et de H est de Δ = 0,65 Å. Nous pensons que cette interférence stérique entre Me et H dans les configurations planes des éthers et des thioéthers aromatiques (I, II et III, fig. 2) a été considérablement surestimée par Everard et Sutton [23]. En effet : 1° l'angle COC dans les éthers aromatiques est de 121° ± 2° [structures aux rayons X du cristal de p.diméthoxy- benzène [16] et du cristal d'oxyde de phényle [30]] ; 2° la surface de protection du méthyle n'est pas une sphère, mais présente des bosses et des creux [20] ; 3° le rayon de Van der Waals du groupement méthyle est de 1,7 Å [Kooyman et Strang [31]]. Voici comment Kooyman et Strang ont déterminé la valeur de $R_e(Me)$: ces auteurs ont étudié par la méthode de retardement [32] l'action du radical $\dot{C}Cl_3$ sur le (ou les) groupement(s) méthylénique(s) des molécules de divers poly-alcoylbenzènes [33] et de divers hydrocarbures conjugués partiellement hydrogénés [31] (indane, tétraline, fluorène, dihydroanthracène). Cette action conduit aux radicaux libres de type benzyle correspondants. Kooyman et Strang ont observé que la réactivité des groupes CH_2 est réduite par la présence en α de groupements alcoyles, ce qui est attribué par ces auteurs à une influence de ces groupes sur la planéité, donc sur la résonance, des radicaux de type benzyle formés après enlèvement d'un atome d'hydrogène aux groupes méthylènes adjacents aux systèmes conjugués. L'expérience montre que les effets stériques du méthyle disparaissent quand la distance Me...H atteint 2,6 Å (méthyl-1 indane, hexahydrofluorène, hexaméthylbenzène) [31]. L'angle des directions Me...H et Me — C est de 80° (*) environ dans toutes les molécules étudiées par les auteurs hollandais. La distance Me...H = 2,6 Å correspond selon ces auteurs à la distance pour laquelle l'énergie d'interaction de Me et de H est nulle, tandis que la distance de Van der Waals correspond à l'énergie d'interaction minimum (attraction). On passe de l'une à l'autre en appliquant la formule de Lennard-Jones [34]. On trouve ainsi pour le groupe méthyle $R_e(Me) = 1{,}5 \cdot \sqrt[6]{2} = 1{,}7$ Å. Cette valeur de $R_e(Me)$ s'applique aux éthers et aux thioéthers de la figure 2 (configurations planes) puisque l'angle des directions Me...H et Me — X est aussi de 80° environ. Elle nous semble plus significative que la valeur proposée par Pauling [11], 2,0 Å, calculée à partir de la distance d'équilibre entre deux groupements Me de deux molécules différentes d'hexaméthylbenzène, car la distance d'équilibre entre deux groupements non liés appartenant à une *même* molécule peut être différente de celle entre ces mêmes groupements dans deux molécules distinctes, à cause du facteur « champ cristallin » présent seulement dans le deuxième cas.

En adoptant donc à la suite de ces considérations les rayons effectifs : $R_e(H)$ = 1,2 Å, $R_e(Me)$ = 1,7 Å, les distances C — O = 1,35 Å, Me — O = 1,35 Å (diméthoxy-1,4 benzène) [16], C — S = 1,75 Å (sulfure de phényle) [50], Me — S = 1,81 Å et les angles COC = 121° [16, 30], CSC = 110° [21 b, 50], on trouve pour le diamètre commun aux surfaces de protection de Me et de H(β) dans les configurations planes des éthers et des thioéthers de la figure 2, respectivement, Δ = 0,5 Å et Δ = 0,3 Å (0,0 Å si CSMe = 120°). Ces valeurs de Δ seraient réduites par une rotation convenable du groupe méthyle autour de l'axe Me — X [20]. Pour les valeurs de Δ égales à 0,3 et 0,5 Å, l'équation de Lennard-Jones indique des énergies de « *répulsion* » de 0,1 ε et de 3,5 ε, respectivement (ε, profondeur du puits de potentiel). Or ε, dans le cas qui nous occupe, ne

(*) Le rayon de Van der Waals du méthyle varie beaucoup avec la direction (cf. Stuart) [10].

doit pas dépasser 0,2 kcal./mole, les valeurs de ε étant pour le méthane, de 0,3 kcal./mole ([34], pp. 328, 329, 336, bibl.) ([35]) et pour H_2 de 0,07 kcal./mole. Ces énergies de « *répulsion* » sont trop petites pour exclure réellement les configurations planes de l'anisol et du thioanisol, d'autant plus que l'énergie thermique $[(1/2).RT = 0{,}3$ kcal./mole] et l'énergie de conjugaison les favorisent. Une preuve de la petitesse de l'énergie de « *répulsion* » dans le cas de l'anisol est le fait que la molécule de diméthoxy-1,4 benzène bloquée dans le cristal est plane ([16]). L'hypothèse *b* conduirait d'ailleurs à des angles d'éjection permanente des liaisons -XMe trop grands (surtout pour les composés I et II) pour que les structures non planes ainsi définies soient rigides ([20]), à cause de la diminution considérable de l'énergie de conjugaison consécutive à d'aussi grandes éjections ([26]). Pour la même raison, les grands angles d'éjection des liaisons -OMe, $\varphi = 68°$, calculés avec les données $R_e(Me) = 2{,}0$ Å ([29]), $R_e(H) = 0{,}9$ Å dans les molécules de méthoxy-3 pyrène et de méthoxy-3 benz-1,2 anthracène paraissent difficilement compatibles avec la grandeur de l'interaction spectroscopique observée entre le méthoxyle et le radical conjugué adjacent ([36]).

B. *Calcul des énergies de conjugaison.* — Les considérations développées dans le paragraphe A nous incitent à admettre pour toutes les molécules de la figure 2 des structures dans lesquelles les liaisons -XMe effectuent sous l'action de l'énergie thermique [ou du champ local ([37])] des oscillations gênées (restreintes) dans les dièdres stériquement permis, les configurations planes étant les plus favorisées ([29]) (voir p. 211 les conséquences de cette hypothèse).

Nous désignerons par 2 α le champ (dièdre) total offert à l'oscillation des dipôles mobiles -XMe, α étant le supplément du demi-dièdre (dont un des plans est le plan du radical conjugué) *interdit* par l'obstacle Y (fig. 2). Les valeurs de α ont été calculées en adoptant les modèles géométriques décrits ci-dessus (paragr. A) et les rayons effectifs $R_e(H) = 1{,}2$ Å ; $R_e(Me) = 1{,}7$ Å ([31]) ; $R_e(Cl) = 1{,}8$ Å, $R_e(Br) = 1{,}95$ Å ; $R_e(I) = 2{,}15$ Å ([11]). On trouve : $\alpha = 120°$, pour les dérivés naphtaléniques II et III oxygénés (X = O) et sulfurés (X = S), $\alpha = 90°$ pour les dérivés benzéniques dihalogénés (Y = Hal. = Cl, Br et I), et pour le dérivé ditertiobutylé (I, Y = tBu). Ces valeurs ont été arrondies et sont significatives à 10° près.

Pour toutes les molécules flexibles de la figure 2, à condition d'admettre certaines hypothèses, le moment quadratique moyen, égal au carré du moment expérimental, est donné par l'expression (2) :

$$\overline{\mu^2} = 2\ m^2 \sin^2 \theta\ \left[1 \pm \overline{\cos(\varphi - \psi)}\right] \qquad (1)$$

$$\overline{\mu^2} = 2\ m^2 \sin^2 \theta \quad \ldots \qquad (2)$$

$$\left[1 \pm \frac{\int_{-\alpha}^{+\alpha}\int_{-\alpha}^{+\alpha} \cos\varphi \cos\psi \exp[E(\varphi, \psi)/RT]\, d\varphi\, d\psi}{\int_{-\alpha}^{+\alpha}\int_{-\alpha}^{+\alpha} \exp[E(\varphi, \psi)/RT]\, d\varphi\, d\psi}\right]$$

dans laquelle les lettres qui y figurent désignent les quantités suivantes :

m, le moment local du groupe ArXMe, pris égal au moment expérimental de l'anisol, de l'α-méthoxy-naphtalène, etc. ;

θ, l'angle du moment local *m* avec l'axe de rotation C — X [pour les valeurs de θ utilisées, voir ([23], [21])] ;

φ, ψ, les angles d'éjection des plans $(CXMe)_1$ et $(CXMe)_2$ pour chacune des configurations définies au cours de l'oscillation des liaisons $(-XMe)_1$ et $(-XMe)_2$;

$E(\varphi, \psi)$, l'énergie de conjugaison globale de la configuration moléculaire déterminée par les angles d'éjection φ et ψ précédemment définis ;

R, T, respectivement, la constante des gaz parfaits et la température absolue.

Soit $\overline{\varphi}$ l'amplitude moyenne d'oscillation des liaisons -XMe : c'est, par définition, le demi-dièdre qui devrait être librement balayé par chacun des plans CXMe [$E(\varphi, \psi) = 0$, pour toutes les valeurs possibles, $\leq \alpha$, de φ et de ψ] de manière que le modèle moléculaire ainsi défini ait un moment égal au moment expérimental. Les formules permettant de calculer $\overline{\varphi}$ ont été établies simultanément, et indépendamment, par EVERARD et SUTTON ([24]) et par nous-mêmes ([21], [27]), elles ont été appliquées dans la référence ([25]) avant leur publication. La relation entre $\overline{\mu^2}$ et φ est :

$$\overline{\mu^2} = 2\ m^2 \sin^2 \theta \left[1 \pm \frac{\sin^2 \overline{\varphi}}{\overline{\varphi}^2}\right]. \qquad (3)$$

En combinant les équations (2) et (3) et en tenant compte des hypothèses du paragraphe III, A, on peut écrire :

$$\overline{\mu^2} = 2\ m^2 \sin^2 \theta \quad \ldots \qquad (3')$$

$$\ldots \left\{1 \pm \left[\frac{\int_0^{\alpha} \cos\varphi \exp[E(\varphi)/RT]\, d\varphi}{\int_0^{\alpha} \exp[E(\varphi)/RT]\, d\varphi}\right]^2\right\}$$

(signe + pour les composés II, — pour les composés I et III).

Nous avons admis que : 1° l'énergie de conjugaison globale $E(\varphi, \psi)$ est la somme des énergies résultant

de la conjugaison de chacun des substituants XMe avec le radical conjugué : $E(\varphi, \psi) = E_1(\varphi) + E_2(\psi)$; 2° les fonctions E_1 et E_2 sont identiques et peuvent s'écrire sous la forme $E_0.f(\varphi)$; 3° la fonction $f(\varphi)$ est maximum pour $\varphi = 0°$, nulle pour $\varphi = 90°$ et invariante pour les transformations $\varphi \rightarrow -\varphi$ et $\varphi \rightarrow \pm(\pi - \varphi)$. La validité de ces hypothèses sera discutée plus loin.

En combinant les équations (3) et (3'), on arrive à l'équation (4) :

$$\frac{\overline{\sin \varphi}}{\overline{\varphi}} = \frac{\int_0^\alpha \cos\varphi \exp\,[E_0 \,.\, f(\varphi)/RT]\, d\varphi}{\int_0^\alpha \exp\,[E_0 \,.\, f(\varphi)/RT]\, d\varphi} \qquad (4)$$

qui permet de calculer les valeurs de E_0 si l'on se donne la forme de la fonction $f(\varphi)$.

C. *Choix de la fonction $f(\varphi)$.* — La forme de cette fonction a été peu étudiée. COULSON et DE HEER [38] ont examiné récemment par la méthode des orbitales moléculaires (approximation L.C.A.O., en négligeant le recouvrement S) les facteurs qui influent sur la grandeur de l'énergie de conjugaison du système Ar — X : pour un radical Ar donné, l'énergie de conjugaison du système Ar — X est proportionnelle à β^2/α^2 quand $|\alpha|$ est grand, et proportionnelle à β^2 en cas contraire [ces formules ne s'appliquent que si $|\alpha|$ n'est pas trop grand, ce qui est certainement le cas pour O(Me) et S(Me)] ; α et β qui ont leur signification habituelle se rapportent respectivement à l'hétéroatome X et à la liaison C-X et sont exprimées en unités β(CC) ; α(C) = 0. Si l'on admet que β est proportionnelle à $S(CX) = S(\varphi) = S_0 \cos\varphi$, hypothèse en général assez mauvaise quand on compare les valeurs de β se rapportant à des liaisons différentes, mais valable dans le cas présent, les formules de COULSON et de DE HEER montrent, en supposant α(X) invariant au cours de la torsion de la liaison C-X, que $E(\varphi) = E_0 \cos^2 \varphi$. DEWAR [39] propose la même fonction $E(\varphi)$ dans le cas des hydrocarbures non saturés du type diphényle. Voir aussi PAULING et COREY [40], WEPSTER [41]. Ce type de fonction $E(\varphi)$ est compatible avec les résultats expérimentaux de KLEVENS et PLATT [42] sur la variation de la force oscillatrice de la bande d'absorption ultra-violette C des dérivés ortho-substitués de la diméthylaniline avec l'angle de torsion de la liaison C-N, la force oscillatrice étant une fonction à peu près linéaire de l'énergie de conjugaison [cf. [41]]. J. GUY [43] a étudié par la méthode des liaisons de valence la variation de l'énergie de conjugaison du diphényle avec l'angle des plans des phényles ; il trouve une variation très rapide, du type $\cos^5 \varphi$, si l'on admet que l'intégrale d'échange J est une fonction linéaire de $\cos 2\varphi$, mais si l'on fait l'économie de cette hypothèse, la variation $E(\varphi)$ trouvée est beaucoup plus lente. D'après ces résultats, il semble que la fonction $E_0 \cos^2 \varphi$ soit actuellement la plus probable pour représenter la variation $E(\varphi)$ dans le cas d'une liaison partiellement double. Dans le cas d'une double liaison (éthylène), une fonction parabolique de φ a été proposée par divers auteurs [44] [cf. pourtant [45]]. Pour voir l'influence du choix de la fonction $f(\varphi)$ sur les valeurs de E_0 obtenues, nous avons effectué également les calculs en utilisant la fonction $f(\varphi) = |\cos \varphi|$.

D. *Valeurs des énergies de conjugaison E_0.* — Les fonctions sous le signe $\int$ dans l'équation (3) ne sont intégrables, pour $f(\varphi) = \cos \varphi$, que de 0 à 2π [46]. Nous avons donc calculé par la méthode numérique de SIMPSON ces intégrales.

Les calculs ont été effectués pour $\alpha = 90°$ et $\alpha = 120°$ en donnant à E_0/RT les valeurs successives 1, 2, 3, 4, 5. Les résultats sont inscrits dans le tableau II.

TABLEAU II

Valeurs calculées de $(\overline{\sin \varphi})/\overline{\varphi}$ (éq. 4)

E_0/RT	0	1	2	3	4	5
a) fonction $E = E_0 \lvert\cos \varphi\rvert$						
$\alpha = 90°$	0,64	0,72	0,79	0,84	0,88	0,91
$\alpha = 120°$	0,41	0,54	0,66	0,75	0,82	0,87
b) fonction $E = E_0 \cos^2 \varphi$						
$\alpha = 90°$	0,64	0,73	0,83	0,87	0,90	0,93
$\alpha = 120°$	0,41	0,57	0,72	0,82	0,87	0,92

La comparaison des valeurs de $(\overline{\sin \varphi})/\overline{\varphi}$ calculées et déduites des moments expérimentaux [éq. (3) et (4)] permet de calculer les énergies de conjugaison de chacun des groupes XMe avec le radical conjugué (tableau III).

TABLEAU III

Valeurs des énergies de conjugaison E_0 (kcal./mole) [a]

Composé	pour $f(\varphi) = \lvert\cos \varphi\rvert$	pour $f(\varphi) = \cos^2 \varphi$
Ditertiobutyl-2,5 diméthoxy-1,4benz.	0,6	0,6
Dichloro-2,5 diméthoxy-1,4 benzène	1,8	1,2
Dibromo-2,5 diméthoxy-1,4 benzène	1,8	1,2
Diiodo-2,5 diméthoxy-1,4 benzène	1,8	1,2
Diméthoxy-1,4 naphtalène	1,5	1,2
Diméthoxy-1,5 naphtalène	3,6 ± 0,6	3 ± 0,6
Di(méthylthio)-1,4 naphtalène	0,6	0,6
Di(méthylthio)-1,5 naphtalène	1,2	0,9

[a] Pour T = 293° K ou 298° K, voir page 208.

3. — Discussion

A. *Validité des hypothèses.* — Les équations (1), (2) et (3) supposent un certain nombre d'hypothèses que nous allons discuter. Ces hypothèses sont les suivantes :

1° le moment local m et l'angle θ [équation (1)] sont invariants au cours de la rotation du plan CXMe ;

2° les valeurs des énergies de conjugaison $E(\varphi)$ et $E(\psi)$ sont indépendantes, ce qui permet d'écrire $E(\varphi, \psi) = E(\varphi) + E(\psi)$ (hyp. 1 et 2, p. 211) ;

3° l'orbitale occupée par la paire libre de l'hétéroatome X qui se conjugue avec les orbitales moléculaires du système conjugué est une orbitale non hybridée (p_z pure) ; ceci est d'ailleurs implicitement contenu dans l'hypothèse 3 de la page 211.

L'hypothèse 1 n'est pas tout à fait légitime puisque m et θ sont fonction du moment mésomère du groupe ArXMe qui dépend de φ. Des considérations géométriques simples montrent que m et θ varient en sens inverse de sorte que la quantité $2\ m^2 \sin^2 \theta$ demeure à peu près constante. Pour une éjection de 90° du plan CXMe, le moment mésomère est nul (hyp. 3) et le moment m du groupe ArXMe devient identique en grandeur et direction au moment du dérivé mésitylénique correspondant ([47]). La valeur de la quantité $2\ m^2 \sin^2 \theta$ est égale à 3,0 D pour l'anisol et à 3,0 D pour le méthoxymésitylène ([47]) ; elle est égale à 3,5 D pour le thioanisol ([21 b]) [et à 2,9 D pour l'α-méthylthionaphtalène ([21])] et à 3,3 D pour le méthylthiomésitylène ([47]). Pour des valeurs de φ inférieures à 90°, cette quantité serait comprise entre ces valeurs extrêmes. Notons que les valeurs de m et θ utilisées dans les calculs sont elles-mêmes des valeurs moyennes puisqu'elles correspondent à des molécules réelles (anisol, diméthoxy-1,4 benzène...) qui sont flexibles, ce qui diminue la correction à faire.

L'hypothèse 2 n'est pas strictement correcte puisque la grandeur de la conjugaison du premier substituant, $(XMe)_1$, dépend de la conjugaison du deuxième, $(XMe)_2$, donc de ψ, et *vice versa*. L'expérience (paragr. B) montre que l'énergie de conjugaison du premier substituant est d'autant plus réduite par la présence du deuxième substituant que celui-ci se conjugue plus. Autrement dit, la valeur $E(\varphi)$ pour une valeur donnée de φ est plus petite quand l'autre paramètre angulaire, $|\psi|$, a une valeur petite que lorsqu'il a une grande valeur. Il est naturellement impossible de tenir compte de cet effet dans les calculs, mais il est aisé de voir que le fait de l'ignorer surestime quelque peu les valeurs de E_0. Dans les composés benzéniques I et naphtaléniques II, on tient compte de cet effet dans une certaine mesure en adoptant pour la quantité $2\ m^2 \sin^2 \theta$ le carré du moment expérimental du diméthoxy-1,4 benzène [1,73 D ([23])] ou du di(méthylthio)-1,4 benzène (mesure en cours), mais le fait que le premier de ces moments soit égal à celui calculé à partir du moment de l'anisol montre que cet effet est petit.

L'hypothèse 3 est plus lourde de conséquences puisqu'elle influe sur la position des maxima et des minima de la fonction $E(\varphi)$: en effet, si l'orbitale occupée par la paire était hybridée (sp^3 par exemple), les maxima de la fonction $E(\varphi)$ auraient lieu pour $\varphi = -30°, 30°$ (car les deux paires de X = O ou X = S joueraient alors un rôle équivalent), et 150°. Ceci est fort peu probable pour l'anisol et le thioanisol : en ce cas, on prévoirait une conjugaison encore importante dans les molécules de méthoxymésitylène et de méthylthiomésitylène ; l'angle φ dans ces molécules, $\simeq$ 60°, permettant une conjugaison importante d'une des paires (dont l'axe est alors situé dans un plan faisant seulement 30° avec le plan perpendiculaire au plan du cycle). Or, le spectre ultra-violet ([48], [49]) et les moments électriques ([47]) sont nettement en faveur d'une disparition complète, ou très nette, de l'effet mésomère dans ces molécules (*). L'hypothèse 3 est encore étayée par les considérations suivantes : *a)* l'angle COMe dans le p.diméthoxybenzène (et COC dans l'oxyde de phényle) est très voisin de 120°, et l'atome d'oxygène est, par suite, dans un état sp^2 ; *b)* l'angle CSMe n'est pas exactement connu — il est probablement de l'ordre de 110° [CSC = 109° 1/2 dans le sulfure de phényle ([50])] —, mais cela n'entraîne pas nécessairement un état d'hybridation sp^3 pour l'atome de soufre dans les sulfures aromatiques, car le gain de stabilité apporté par une conjugaison plus grande quand l'atome de soufre est dans un état sp^2, et la paire libre p_z pure, peut compenser la légère diminution (en valeur absolue) de l'énergie des liaisons σ partant de l'atome de soufre consécutive à la petite courbure des liaisons (5° seulement) ([51]). De plus, les orbitales sp^2 donnent un recouvrement plus grand que les orbitales sp^3 ([15]), voir page 207. L'examen du bilan énergétique montre qu'il n'est pas incompatible avec ces opérations, même si l'on considère seulement les facteurs qui influent sur la grandeur de l'énergie des liaisons σ partant de l'atome central. (D'autre part, l'énergie requise pour accroître de 10° l'angle CXC, sans modifier l'état d'hybridation de l'atome X, n'excède pas 1-2 kcal./mole.)

(*) Une petite conjugaison entre l'orbitale sp^2 occupée par une des paires de X(Me) et les orbitales moléculaires du cycle aromatique n'est pas exclue quand le plan CXMe est éjecté de 90°.

B. *Interprétation des résultats.* — L'examen des résultats inscrits dans le tableau II montre que les valeurs de E_0 sont relativement peu sensibles au choix de la fonction $f(\varphi)$. Nous pensons que les résultats obtenus avec la fonction $f(\varphi) = \cos^2 \varphi$ sont les plus significatifs. Le choix de fonctions plus rapidement décroissantes conduirait naturellement à des valeurs de E_0 encore moindres, lesquelles ne sont donc pas de ce fait sous-estimées.

On notera que, conformément à l'ordre expérimental des moments mésomères de l'anisol [0,8 D ([47])] et du thioanisol [0,5 D ([21b]), ([47])] (*), l'énergie de conjugaison est environ deux à trois fois plus petite dans les dérivés sulfurés [la correction de compression des liaisons C-X ne modifie pas ces résultats (par. C)].

On observe des énergies de conjugaison à peu près égales dans les dihalogéno-2,5 diméthoxy-1,4 benzènes et une énergie moindre dans le ditertiobutyl-2,5 diméthoxy-1,4 benzène. L'interprétation de ces résultats est difficile : 1° dans les premiers de ces dérivés, on a ignoré dans les calculs le potentiel électrostatique entre les dipôles μ(Me — O) et μ(C — Hal.), potentiel qui tend à favoriser l'éjection des liaisons -OMe, à accroître donc le moment de la molécule et à indiquer, par conséquent, si on le néglige, des valeurs de E_0 trop petites ; 2° le substituant Y = Hal., en modifiant la grandeur des charges π de certains sommets du cycle, a une action sur la valeur de l'énergie de conjugaison du substituant principal (OMe) avec le phényle. Le fait que les valeurs de E_0 trouvées soient sensiblement les mêmes (tableau III) pour le ditertiobutyl-2,5 diméthoxy-1,4 benzène et surtout pour les dichloro-2,5 ; dibromo-2,5 et diiodo-2,5 diméthoxy-1,4 benzènes, malgré les différences importantes entre les substituants Y, montre la petitesse des facteurs 1 et 2 [à moins qu'il ne s'agisse d'une certaine compensation entre ces deux facteurs (**)]. En tous cas, le moment relativement grand du ditertiobutyl-2,5 diméthoxy-1,4 benzène ne semble pas dû à une éjection permanente des liaisons C-O ([54]).

On remarquera que les valeurs de E_0 sont plus petites dans les dérivées naphtaléniques substitués en 1,4 que dans les dérivés naphtaléniques correspondants substitués en 1,5. COULSON et DE HEER ([55]), EVANS et DE HEER ([56]) [cf. aussi KISS, MOLNAR et SANDORFY ([57])] ont étudié théoriquement le problème de l'additivité des énergies de conjugaison dans les diphénols et dans les naphtalènes-diols. Ils trouvent que l'énergie de conjugaison totale de ces molécules est plus petite (de quelques % seulement) que la somme des énergies de conjugaison des dérivés monosubstitués. Nos résultats indiquent un écart sensiblement plus grand par rapport à l'additivité. La cause de cette divergence pourrait être due au fait que les auteurs cités plus haut omettent de tenir compte dans le calcul des énergies de conjugaison des dérivés disubstitués de l'influence sur le taux de conjugaison spécifique d'un substituant, de la charge π négative du carbone substitué induite par l'autre substituant, et *vice versa*. Cette charge négative pourrait, en effet, diminuer l'importance de la contribution à la fonction d'onde de la molécule des termes correspondant aux schémas $(C_6\overline{H}_4) = \overset{+}{X}(Me)$ et réduire ainsi sa conjugaison totale. Si cette hypothèse est exacte, on doit s'attendre à ce que la réduction mutuelle de l'énergie de conjugaison de chacun des substituants dans un dérivé disubstitué soit d'autant plus grande que le moment mésomère du groupe ArXMe est plus grand. De fait, cette réduction est plus importante pour les dérivés oxygénés que pour les dérivés sulfurés correspondants. Le fait que cette réduction soit plus grande pour les dérivés naphtaléniques substitués en 1,4 que pour les dérivés correspondants substitués en 1,5 est compatible avec notre résultat expérimental ([21 b]), selon lequel le moment mésomère de l'α-méthylthionaphtalène [confondu dans ce cas avec le moment π ([47])] est dirigé suivant l'axe du cycle benzénique substitué ; la migration du doublet libre de S se ferait donc surtout, sinon exclusivement, vers ce cycle. Les calculs théoriques de A. PULLMAN et B. PULLMAN ([58]) corroborent en partie ce point de vue. EVANS et DE HEER l'expliquent simplement par la méthode de mésomérie ([56]).

Les considérations précédentes permettent l'estimation de l'énergie de conjugaison de l'anisol et du thioanisol : d'une part, d'après les calculs de COULSON et DE HEER ([55]), l'énergie de conjugaison est sensiblement la même dans les dérivés monosubstitués du benzène et du naphtalène (en position α) (*) et, d'autre part, l'énergie de conjugaison dans ces derniers est du même ordre, sinon légèrement supérieure, à l'énergie de conjugaison dans les dérivés disubstitués en 1,5 du naphtalène. Sur ces bases, nous proposons pour les énergies de conjugaison de l'anisol et du thio-

(*) Ces moments résultent du *seul* effet mésomère ; ils sont obtenus par différence géométrique entre le moment de la molécule PhXMe et le moment d'une molécule non hétéro-conjuguée (dérivé du mésitylène) rabattu dans le plan du cycle benzénique.

(**) Ceci pourrait se produire pour les dérivés chlorés, bromés ([52], [53]) et iodés ([53]) si la charge π induite par l'halogène sur certains sommets du cycle est positive. La charge π induite par le benzénique tertiobutyle est, par contre, négative.

(*) Le moment mésomère a sensiblement la même valeur dans les molécules de thioanisol et d'α-méthylthio-naphtalène pour une longueur sensiblement égale du dipôle de transfert ([47], [21 b]).

anisol (non corrigées de l'énergie de compression) : Anisol : 3-4 kcal./mole, Thioanisol : 1-2 kcal./mole.

Anzilotti et Curran ont observé que les moments des orthohalogénoanisols ([59]) étaient en bon accord avec les moments calculés pour les configurations planes *trans*. Mais ils omettent dans leurs calculs de tenir compte des moments induits : ceux-ci tendraient à accroître les moments calculés. De plus, le calcul montre que, même si l'on ignore ces derniers, les moments calculés sont peu affectés, de 0,05 D seulement, par des oscillations d'amplitude moyenne de 40°, égale donc à celle observée dans le diméthoxy-1,5 naphtalène ([24]).

Pauling ([11]) a interprété le spectre d'absorption infrarouge de l'orthochlorophénol obtenu par Wulf et Liddel ([60]) en admettant l'existence de deux isomères plans *cis* et *trans*. Nos résultats ne sont pas en désaccord avec cette hypothèse, à condition d'admettre que la structure *trans* est flexible (amplitude moyenne d'oscillation de O-H de l'ordre de 40°) ([25]) ; cette structure est d'ailleurs peu abondante dans un échantillon chimique d'orthochlorophénol ([61]). La configuration *cis* est sans doute rigide à cause de la forte liaison hydrogène O-H...Cl [cf. ([62])].

La formule (4), p. 211, laisse prévoir une variation très petite des composés de la figure 2 avec la température. Cette variation ne pourrait expliquer en aucun cas la variation extrêmement rapide du moment du vératrol avec la température ([63]). L'explication la plus simple est d'admettre pour ce composé un mélange de deux configurations *cis-trans* et *trans* dont la composition varie rapidement avec la température ([27]).

C. *Signification des résultats.* — Les résultats obtenus dépendent naturellement de la légitimité du modèle moléculaire adopté : la valeur de α influe assez peu sur les valeurs de E_0 calculées (tableau II) ; par contre, l'étendue de la région plus ou moins exclue par l'hydrogène β aurait plus d'importance. Nous avons vu qu'elle est petite, surtout pour les dérivés sulfurés, et d'ailleurs assez facilement occupée par les liaisons XMe. Une estimation raisonnable de la région exclue ($\varphi \leqslant 15°$) ([21]) conduirait à des valeurs de E_0 supérieures de 1 kcal./mole à celles proposées pour les éthers. Pour les thioéthers, il faudrait majorer peut-être de 0,1 kcal./mole les valeurs indiquées. En revanche, il est tout à fait légitime de négliger le potentiel électrostatique entre les liaisons polaires -XMe en raison de leur éloignement ($r \sim 6$ Å). Ce potentiel, qui varie en r^{-3}, est seulement de 0,75 kcal./mole dans le dichlorobutyne ($r \sim 4$ Å) ([64]).

L'énergie de conjugaison dans les éthers aromatiques dérive de l'interaction entre l'orbitale 2 $(p_z)^2$ de l'oxygène et les orbitales moléculaires du cycle, tandis que pour les thioéthers, il semble qu'il y ait en plus une petite interaction entre les orbitales moléculaires du cycle et une orbitale 3 *d* du soufre (non occupée). Comme celle-ci n'exige pas la planéité de tout le système conjugué ([49]), l'étude de la rigidité torsionnelle de la liaison C ⩦ S dans les thioéthers aromatiques ne peut fixer la grandeur de cette interaction. Celle-ci est sans doute beaucoup plus faible que l'interaction principale entre l'orbitale $3(p_z)^2$ de l'atome de soufre et les orbitales moléculaires des radicaux conjugués ([47]). L'intervention des orbitales 3 *d* de S dans la structure des composés sulfurés est d'ailleurs peu probable quand l'atome de soufre n'est pas lié à des groupements fortement électronégatifs ([65]), comme c'est le cas pour les thioéthers. Pour la même raison, un état d'hybridation (*s*, *p*, *d*), avec une forte participation de l'orbitale 3 *d* dans certaines des orbitales hybridées de l'atome de soufre, est à exclure dans ce type de composés. Pour d'autres arguments, voir ([21 b], [47]). Signalons toutefois que Gordy ([66]) donne des arguments tirés du spectre en microondes (couplage quadripolaire du noyau de S) en faveur d'une hybridation des orbitales des électrons de liaison de S dans SH_2 (70 % *s* + 15 % *p* + 15 % *d*). Mais l'analyse du couplage quadripolaire est quelquefois incertaine ([67], [68]). Les recherches de Skinner et Pritchard ([69]) sur l'affinité électronique de S dans SH_2 seraient plutôt en faveur d'une non-hybridation de S dans cette molécule. De toutes manières, la présence d'orbitale 3*d* dans les orbitales liantes de S n'entraîne pas nécessairement une hybridation *d* complémentaires des paires libres ([66]), qui aurait une action sur la forme de la fonction $f(\varphi)$.

Les énergies de conjugaison incrites dans le tabl. III doivent être corrigées du facteur « énergie de compression des liaisons C ⩦ X » ; en effet, au fur et à mesure que le plan du substituant CXMe tourne, l'énergie de conjugaison E_π(C ⩦ X) décroît, la longueur de la liaison C ⩦ X devient plus grande [cf. Klevens et Platt ([42])] et, par suite, le terme E_σ (C ⩦ X) augmente (en valeur absolue). Le calcul complet exigerait la connaissance de la fonction $E_\sigma(\varphi)$. On peut néanmoins calculer de façon approximative les énergies de compression des liaisons en appliquant la formule simple $\Delta E_\sigma = (1/2).k\ (\Delta l)^2$. Nous avons utilisé les données suivantes : pour les éthers, $\Delta l = 0{,}08$ Å (1,43 — 1,35), k(C — O) = $4{,}87.10^5$ dynes/cm. et pour les thioéthers, $\Delta l =$ 0,06 Å (1,86 — 1,75), k(C — S) = $3{,}25.10^5$ dynes/cm. Pour les distances, voir ([70], [16], [50]) et pour les constantes de force, ([71]). On trouve pour valeurs des énergies de compression, 2,2 kcal./mole pour les éthers aromatiques et 0,8 kcal./mole pour les sulfures aromatiques, énergies qu'il convient d'ajouter aux énergies de conjugaison inscrites dans le tableau III.

4. Conclusion.

La valeur de l'énergie de conjugaison empirique proposée pour l'anisol, 3-4 kcal./mole, nous paraît plus significative que les valeurs des énergies de conjugaison du phénol, de l'anisol et du phénétol réunies dans le tableau 1 (p. 207). Le traitement appliqué dans ce travail évite, en effet, les nombreuses difficultés provenant de la comparaison des énergies des liaisons aliphatiques et aromatiques (voir l'introduction) et tient compte automatiquement des effets de polarisation [effet inductif dans les électrons π du cycle par la charge σ du carbone hétéro-substitué, induction par le moment de la liaison C-X dans le cycle et potentiel électrostatique entre dipôle inducteur et dipôle induit en résultant [10]...], puisque ceux-ci demeurent invariants au cours de la rotation des liaisons -XMe. Toutefois, les approximations inévitables faites dans les calculs font que les valeurs relatives de E_o sont plus significatives que les valeurs absolues. Les valeurs de E_o proposées par PAULING et WHELAND pour le phénol et l'anisol sont trop élevées, sans doute parce que ses auteurs ont ignoré les effets d'hybridation 1 et 2 (p. 207) et de polarisation ; ils utilisent d'autre part une valeur de -E(C — O) trop petite (70 kcal./mole, au lieu de 75 kcal./mole) [9]. La valeur de E_o, 5,2 kcal./-mole, proposée par SYRKIN et DYATKINA [12] pour le phénétol est meilleure, ces auteurs utilisant une valeur correcte de E(C — O). La valeur de 1 kcal./-mole suggérée pour le phénol par FRANKLIN [14] semble, par contre, trop petite et pourrait provenir d'un choix inadéquat des groupes équivalents pour calculer l'énergie du schéma *b* (fig. 1).

BIBLIOGRAPHIE

(1) Cf. par exemple A. PULLMAN et B. PULLMAN. — *Les théories électroniques de la Chimie Organique*, Masson Editeurs, Paris, 1952. Chapitre V. Voir aussi les références [11, 12, 13].

(2) R. S. MULLIKEN et R. G. PARR. — *J. Chem. Physics*, 1951, **19**, 1271. Voir aussi E. H. LLOYD et W. G. PENNEY. — *Trans. Far. Soc.*, 1939, **35**, 835.

(3) Voir par exemple T. L. COTTRELL et L. E. SUTTON. — *J. Chem. Physics.*, 1947, **19**, 685.

(4) G. E. COATES et L. E. SUTTON. — *J. Chem. Soc.*, **1948**, p. 1187.

(5) A. D. WALSH. — *Trans. Far. Soc.*, 1947, **43**, 60. *J. Chem. Soc.*, **1948**, p. 398.

(6) G. GLOCKLER. — *J. Chem. Physics*, 1953, **21**, 1243, 1249.

(7) C. A. COULSON et S. L. ALTMANN. — *Trans. Far. Soc.*, 1952, **48**, 293.

(8) G. GLOCKLER. — *J. Physical Chem.*, 1952, **56**, 288.

(9) H. A. SKINNER. — *Trans. Far. Soc.*, 1945, **41**, 645.

(10) H. A. STUART. — *Physical Rev.*, 1931, **38**, 1372.

(11) PAULING. — *The nature of the Chemical bond*, Cornell University Press, Ithaca, N. Y., 2e édition, 1940. Chapitre IV.

(12) Y. K. SYRKIN et M. E. DYATKINA. — *Structure of molecules and the Chemical bond*, traduction M. A. Partridge et D. O. Jordan, Butterworths Scientific Publications, London, 1950. Chapitre XI.

(13) G. W. WHELAND. — *The theory of Resonance*, J. Wiley and sons, Inc., New-York, 1944. Chapitre III.

(14) J. L. FRANKLIN. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1950, **72**, 4278.

(15) A. MACCOLL. — *Trans. Far. Soc.*, 1950, **46**, 369.

(16) T. H. GOODWIN, M. PRZYBYLSKA et J. M. ROBERTSON. — *Acta Crystallog.*, 1950, **3**, 279.

(17) G. E. K. BRANCH et M. CALVIN. — *The theory of Organic Chemistry*, Prentice Hall, Inc. 1941. Chapitre VI.

(18) B. M. WEPSTER. — *Rec. Trav. Chim. P. B.*, 1952, **71**, 1176.

(19) B. M. WEPSTER. — *Ibid.*, 1952, **71**, 1159.

(20) H. LUMBROSO. — *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1950, **17**, 812, 1318.

(21) *a)* H. LUMBROSO et Ch. MARSCHALK. — *J. Chim. Physique*, 1951, **48**, 120, 474 ; *b)* 1952, **49**, 385, 394, 645.

(22) P. F. ŒSPER, M. S. KHARASH et C. P. SMYTH. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1942, **64**, 437.

(23) K. B. EVERARD et L. E. SUTTON. — *J. Chem. Soc.*, **1949**, p. 2312.

(24) K. B. EVERARD et L. E. SUTTON. — *Ibid.*, **1951**, p. 16.

(25) H. LUMBROSO. — *Thèse Doct. Sci. Physiques*, Paris, 15 mars 1950. *Ann. Fac. Sci. Toulouse*, 1950 (erratum : 1951).

(26) G. H. BEEVEN, D. M. HALL, M. S. LESSLIE et E. G. TURNER. — *J. Chem. Soc.*, **1952**, p. 854.

(27) H. LUMBROSO et P. RUMPF. — *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1951, **18**, 628.

(28) E. MACK Jr. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1932, **54**, **2141** ; *J. Phys. Chem.*, 1937, **41**, 221. Voir la référence [11], page **191**.

(29) K. LONSDALE. — *Proc. Roy. Soc.*, 1929, **A**, **123**, 494. Voir aussi la référence [11], p. 190.

(30) J. TOUSSAINT. — *Bull. Soc. Roy. Liége*, 1946, **15**, 86 (structure aux rayons X de l'oxyde de phényle p.dibromé).

(31) E. C. KOOYMAN et A. STRANG. — *Rec. Trav. Chim. P. B.*, 1953, **72**, 342.

(32) E. C. KOOYMAN et A. STRANG. — *Disc. Faraday Soc.*, 1951, **10**, 163.

(33) E. C. KOOYMAN et A. STRANG. — *Rec. Trav. Chim. P. B.*, 1953, **72**, 329.

(34) Cf. par exemple J. A. BEATTIE et W. H. STOCKMAYER. — *The Thermodynamics and Statistical Mechanics of Real Gases.* H. S. TAYLOR et S. GLASSTONE. — *Treatise on Physical Chemistry*, D. Van Nostrand Company, Inc., New-York, 1951.

(35) S. D. HAMANN et J. F. PEARSE. — *Trans. Far. Soc.*, 1952, 48, 101.

(36) R. N. JONES. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1947, **67**, 2127.

(37) L'action de l'énergie thermique ou du champ local conduisent à la même expression de la polarisation et, par suite, de $\overline{\mu^2}$. Cf. L. E. SUTTON. — *Ann. Repts.*, 1940, **37**, 47.

(38) C. A. COULSON et J. DE HEER. — *J. Chem. Soc.*, **1952**, p. 483.

(39) M. J. S. DEWAR. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1952, **74**, 3345.

(40) L. PAULING et R. B. COREY. — *Ibid.*, 1952, **74**, 3964.

(41) B. M. WEPSTER. — *Rec. Trav. Chim. P. B.*, 1953, **72**, 661.

(42) H. B. KLEVENS et J. R. PLATT. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1949, **71**, 1714.

(43) J. GUY. — *J. Chim. Physique*, 1949, **46**, 469.

(44) R. S. MULLIKEN et C. C. J. ROOTHAAN. — *Chem. Rev.*, 1947, **41**, 219.

(45) G. HERZBERG. — *Infra-red and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*, D. Van Nostrand, Inc., New-York, 1945.

(46) G. N. WATSON. — *A Treatise of Theory of Bessel Functions*, Cambridge University Press, 1944.

(47) H. Lumbroso et Mme G. Dumas. — *Bull. Soc. Chim. Fr.*, à paraître. Voir aussi L. Chierici, H. Lumbroso et R. Passerini. — *Compt. rendus Acad. Sci.*, 1953, **237**, 611.
(48) E. A. Fehnel et M. Carmak. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1949, **71**, 2932.
(49) E. A. Fehnel et M. Carmak. — *Ibid.*, 1949, **71**, 2889.
(50) J. Toussaint. — *Bull. Soc. Roy. Liège*, 1944, **13**, 111. S. C. Abrahams. — Communication privée (structure aux rayons X du sulfure de p.tolyle).
(51) C. A. Coulson. — *Valence*, Clarendon Press, Oxford, 1952, p. 204.
(52) K. B. Everard et L. E. Sutton. — *J. Chem. Soc.*, **1951**, p. 2821.
(53) J. W. Baker et H. B. Hopkins. — *Ibid.*, **1949**, p. 1089.
(54) H. Kofod, L. Kumar et L. E. Sutton. — *Ibid.*, **1951**, p. 1790.
(55) C. A. Coulson et J. de Heer. — *Trans. Far. Soc.*, 1951, **47**, 681.
(56) M. G. Evans et J. de Heer. — *Ibid.*, 1951, **47**, 801.
(57) A. Kiss, J. Molnar et C. Sandorfy. — *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1948, **15**, 275.
(58) A. Pullman et B. Pullman. — *J. Chim. Physique*, 1949, **46**, 212.
(59) W. F. Anzilotti et B. C. Curran. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1943, **65**, 607.
(60) O. R. Wulf et U. Liddel. — *Ibid.*, 1935, **57**, 1464.
(61) G. Rossmy, W. Lütke et R. Mecke. — *J. Chem. Physics* 1953, **20**, 1606.
(62) H. Lumbroso et P. Rumpf. — *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1950, **17**, 371.
(63) S. I. Mizushima, Y. Morino et H. Okazaki. — *Sci. Papers Inst. Phys. Chem. Research*, 1938, **34**, 1147.
(64) Y. Morino, I. Miyagawa et A. Wada. — *J. Chem. Physics*, **1952**, **20**, 1976.
(65) R. J. Gillespie. — *J. Chem. Soc.*, **1952**, p. 1002. Voir aussi E. Rothstein. — *Ibid.*, **1953**, p. 3991 ; W. Moffitt. — *Proc. Roy. Soc.*, 1950, **A**, **202**, 409.
(66) W. Gordy. — *J. Chim. Physique*, 1953, **50**, 114 C ; *Ibid.*, 1953, **50**, 57 D.
(67) J. W. Linnett. — *J. Chim. Physique*, 1953, **50**, 57 D.
(68) G. W. Robinson. — *J. Chem. Physics*, 1953, **21**, 1741.
(69) H. A. Skinner et H. O. Pritchard. — *Trans. Far. Soc.*, 1953, **49**, 1254.
(70) P. W. Allen et L. E. Sutton. — *Acta Crystallog.*, 1950, **3**, 46.
(71) R. K. Shelline. — *J. Chem. Physics*, 1950, **18**, 602.

ORIENTATIONS SÉLECTIVES DANS LES FILMS DE VISCOSE

par N. DRISCH et P. RODET
Centre de Recherches Techniques du C.T.A.

J. J. TRILLAT et C. LEGRAND
Laboratoire de Rayons X du C.N.R.S. à Bellevue (S.-et-O.)

Manuscrit reçu le 20-3-54

SOMMAIRE

Les orientations préférentielles qui se développent dans des pellicules minces de viscose, pendant leur séchage, ont été étudiées par la diffraction des rayons X. Ces orientations dépendent du degré de polymérisation, de la concentration en cellulose et de l'épaisseur des films.

On sait que les chaînes moléculaires qui constituent les fibres textiles naturelles ou artificielles ne gardent pas sur toute leur longueur une direction invariable. Le plus souvent, un enroulement hélicoïdal des chaînes autour de l'axe de fibre crée les orientations particulières que révèlent les diagrammes de diffraction de rayons X.

Dans le cas des films minces dont l'épaisseur varie de quelques centièmes à quelques dixièmes de mm, on ne trouve généralement pas de symétrie par rapport à un axe connu comme pour les fibres, mais des orientations complexes qui peuvent être reliées aux conditions de préparation des films. Ainsi, l'un de nous (1) a étudié, au moyen des rayons X, les modifications que produisent des actions mécaniques, comme l'étirement, dans la structure de films de nitrocellulose ou d'acétate de cellulose. La diversité des directions du faisceau de rayons X, par rapport aux axes privilégiés de la substance, permet d'obtenir des indications sur l'orientation progressive des molécules.

La même technique a permis à Sisson (2) d'étudier le mécanisme de la formation de membranes bactériennes de nature cellulosique. Cet auteur a aussi examiné (3), de cette manière, l'influence des étirements et des gonflements sur les orientations qui se développent dans les feuilles de cellophane.

Nous nous sommes proposés d'observer comment varient les orientations qui se manifestent dans des films de viscose selon les conditions de leur préparation.

Préparation des films de viscose.

Les pellicules sont obtenues par étalement sur des plaques de verre de quelques centimètres carrés des viscoses à étudier. On laisse sécher les échantillons à une température voisine de 35° C, puis on les immerge dans un bac contenant une solution saturée froide de chlorure d'ammonium où les pellicules de xanthate sont définitivement coagulées, se détachent de leur support et se débarrassent des sels minéraux qu'elles contiennent. Leur épaisseur est de l'ordre de 3/10e de millimètre.

Après un rinçage dans une solution neuve de chlorure, les pellicules sont plongées dans une solution d'acide chlorhydrique 2 N qui assure la décomposition du xanthate et la régénération de la cellulose. Les films ainsi obtenus sont lavés ensuite à grande eau et séchés à la température ambiante.

Technique de diffraction de rayons x.

Les clichés de diffraction ont été obtenus avec le rayonnement Kα du cuivre fourni par un tube scellé. La composante Kβ était éliminée par filtration sur nickel. Nous avons utilisé une chambre plane à vide récemment construite qui sera décrite prochainement (4). Le porte-échantillon présente une rainure peu profonde où s'applique le film-échantillon si l'on désire que le faisceau primaire de rayons X tombe perpendiculairement sur lui. Une rainure plus profonde et de largeur 0,5 mm. permet de loger côte à côte de minces bandelettes du film et les maintient serrées et parallèles entre elles ; ce dispositif est nécessaire pour irradier les échantillons parallèlement à leur plan. Ces deux directions perpendiculaires du rayonnement initial par rapport à l'échantillon suffisent, car les films de viscose ne subissent pas, en général, d'extension préférentielle susceptible de leur communiquer une orientation uniaxe. Le séchage sur lame de verre entraîne pour tous les phénomènes qu'il provoque une symétrie par rapport à un axe normal au plan du film.

Les types d'orientation.

Plusieurs types d'orientation peuvent être trouvés. Précisons la nomenclature adoptée.

1. — *L'orientation désordonnée* concerne les échantillons où les cristallites sont disposées selon toutes les directions possibles.

2. — *L'orientation uniplanaire* est caractérisée par le parallélisme des axes *b* des chaînes au plan du support, les autres axes s'orientant au hasard.

3. — *L'orientation uniplanaire sélective* est identique à la précédente avec la restriction d'une orientation supplémentaire de certains plans par rapport au plan du support.

La théorie (Polanyi) permet de prévoir dans chacun de ces cas les caractéristiques du diagramme de diffraction obtenu. Dans le premier cas, toutes les interférences se présentent sous forme d'anneaux quelles que soient les conditions d'irradiation de l'échantillon.

Dans le second, l'échantillon irradié perpendiculairement à son plan fournit des anneaux complets traduisant le désordre statistique des cristallites par rapport à cette direction du faisceau de rayons X. Mais si ce faisceau tombe parallèlement au plan du film de viscose, toutes les interférences sont présentes, mais renforcées sur l'équateur : le diagramme est assez semblable à celui d'une fibre.

Enfin, si nous supposons par exemple que les plans (101) se disposent parallèlement au plan du film, cette orientation sélective soustrait à tous ces plans la possibilité de réfléchir un faisceau de rayons X qui leur est sensiblement perpendiculaire. La réflexion (101) sera donc absente ou sinon très faible si l'orientation n'est pas parfaite.

Lorsque le faisceau primaire est parallèle au plan du film, la réflexion (101) est renforcée sur l'équateur et (10$\bar{1}$) renforcée vers le méridien.

La figure 1 schématise l'aspect des diagrammes dans ce cas de l'orientation uniplanaire sélective.

Résultats expérimentaux.

Deux viscoses correspondant à des degrés de polymérisation différents ont été employées.

Série A. — Le D.P. est de l'ordre de 300.

Les concentrations des solutions calculées en cellulose qui ont servi à la préparation des quatre échantillons étaient :

a) 11 % ; *b)* 7,3 % ; *c)* 5,5 % ; *d)* 3,7 %.

Les clichés de la planche H.T. reproduisent les diagrammes obtenus avec les deux conditions d'irradiation définies précédemment.

On voit que pour l'irradiation normale, l'interférence (101) est très nettement visible pour les échantillons *a* et *b* (anneau de petit diamètre), mais qu'elle a pratiquement disparu pour les clichés relatifs aux échantillons *c* et *d*.

Quand l'irradiation est parallèle au plan de l'échantillon, l'aspect des diagrammes évolue avec la concentration.

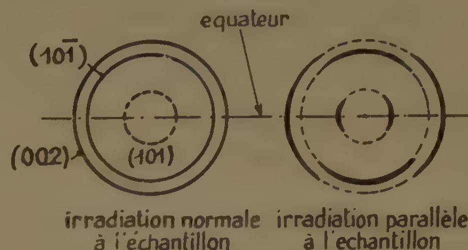


fig. 1.

L'échantillon *a* montre une très légère tendance à l'orientation uniplanaire sélective. Cette tendance s'accuse de plus en plus quand la concentration décroît et l'orientation est très marquée pour les échantillons *c* et *d*. Le phénomène est progressif et il serait difficile de fixer une concentration précise séparant les deux domaines de concentrations correspondant à l'état désordonné ou à l'état orienté. En première approximation, on peut affirmer qu'au-dessous de la concentration de 6 %, l'orientation uniplanaire sélective est réalisée.

Série B. Le D.P. est de l'ordre de 600.

Les concentrations des solutions de viscose employées étaient :

a) 9 % ; *b)* 6 % ; *c)* 2 %.

Pour les deux premières concentrations, les films de viscose ne manifestent aucune tendance à l'orientation : les chaînes se répartissent de façon tout à fait désordonnée. A la concentration 2 %, l'orientation uniplanaire sélective est nette.

Ultérieurement, des films ont été préparés avec la même viscose à la dilution 3 % ; les diagrammes n'ont pas décelé l'orientation recherchée.

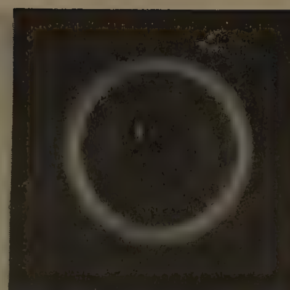
Le seuil de concentration au-dessous duquel l'orientation apparaît serait donc, dans ce cas, inférieur à 3 %.

Rôle de l'épaisseur du film.

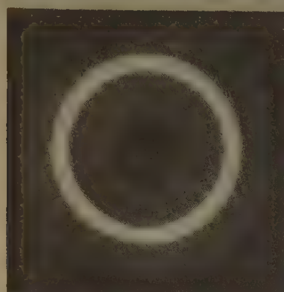
En partant d'une viscose de D.P. 300 et de concentration 5,5 % des films d'épaisseur 0,03 mm. et

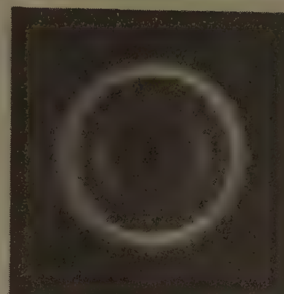
échantillon *a*
concentration 11 %



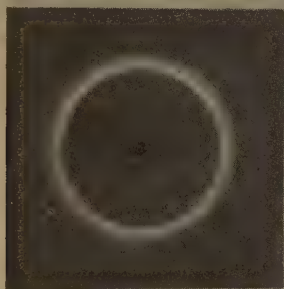


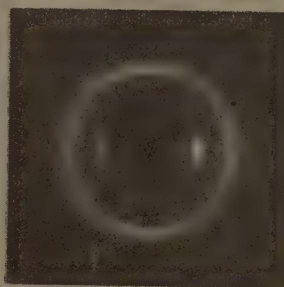
échantillon *b*
concentration 7,3 %



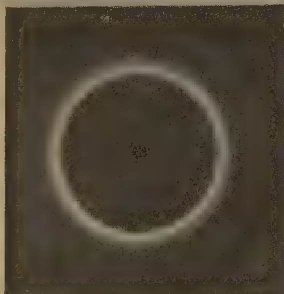


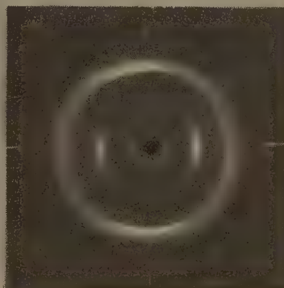
échantillon *c*
concentration 5,5 %





échantillon *d*
concentration 3,7 %





Irradiation normale au plan de l'échantillon.

Irradiation parallèle au plan de l'échantillon.

0,12 mm. ont été préparés. Le séchage avait lieu sur plaque de verre à la température ordinaire et à l'atmosphère du laboratoire.

Les deux échantillons révèlent l'orientation uniplanaire sélective, mais la pellicule la plus épaisse, pour laquelle le temps de séchage a été plus long, montre une orientation plus prononcée.

Conclusion.

Le séchage des films de viscose provoque, dans un certain nombre de cas, l'apparition d'orientations préférentielles des cristallites de cellulose II. La plus caractéristique est celle des plans (101) qui tendent à se disposer parallèlement au plan du support. La nature de celui-ci (verre, silice, etc.) n'influence pas le phénomène observé qui semble en relation avec le degré de polymérisation de la viscose employée et avec les conditions d'obtention du film.

Avec des chaînes relativement courtes, l'orientation se manifeste pour des concentrations plus élevées que dans le cas des chaînes plus longues.

Ce résultat n'est pas surprenant, car la viscosité du milieu doit conditionner les possibilités d'orientation.

La cinétique du phénomène joue un rôle non négligeable : en effet, un séchage trop rapide provoque une sorte de trempe : les forces d'attraction moléculaire n'ont pas le temps de produire leurs effets.

Ces résultats ne constituent qu'une étude particulière d'un phénomène très général. Dans le cas des viscoses, nous pensons qu'ils montrent l'intérêt d'une méthode d'étude simple du comportement des macromolécules de l'état soluté à l'état pseudo-cristallin ; en effet, la nature des orientations prises par des plans réticulaires correspondant à certains groupements d'atomes est susceptible de renseigner sur les forces qui s'exercent entre ces groupements.

Il serait également intéressant de chercher à relier les propriétés des films obtenus aux orientations préférentielles décelées ; la perméabilité aux gaz des pellicules paraît une des propriétés en étroit rapport avec leur structure orientée.

En outre, les méthodes de préparation des films peuvent être modifiées de manière à imiter des processus qui interviennent dans la préparation des viscoses industrielles. La diffraction des rayons X, au lieu de s'appliquer seulement à des produits définitifs, pourrait ainsi nous renseigner sur les transformations intermédiaires.

BIBLIOGRAPHIE

(1) J. J. Trillat. — *J. de Phys.* (1929), série VI, X, p. 370.
(2) W. A. Sisson. — *J. of Phys. Chem.* (1936), **40**, p. 343.
(3) W. A. Sisson. — *J. of Phys. Chem.* (1940), **44**, p. 513.
(4) C. Legrand et H. Gervais. — *Bull. Soc. Min. et Crist.* (à paraître).

BIBLIOGRAPHIE

Phénomènes de coloration et de luminescence. Contribution à la physique des minéraux, par Karl PRZIBRAM. Edité chez Springer, Vienne, 1953. Un volume relié, 275 pages, 69 figures, 36 tableaux. Prix : 8,25 dollars.

Dans cet ouvrage extrêmement complet, l'auteur — professeur à l'Institut für Radiumforschung der Oesterreichischen Akademie der Wissenschaften — examine l'influence des agents extérieurs dans l'apparition et la disparition des colorations ou des phénomènes de luminescence chez les cristaux.

L'ouvrage comprend deux parties : dans la première, l'auteur, après une introduction historique intéressante et après avoir montré l'importance de ces phénomènes pour la minéralogie et la géologie, traite des différents moyens physiques pour provoquer la coloration ou la décoloration : sources de rayonnement (électromagnétique ou corpusculaire), coloration par la vapeur, par le passage du courant électrique, au moyen de réactions chimiques... ; puis des méthodes et des appareils utilisés pour déterminer cette coloration.

En prenant l'exemple particulier des halogénures alcalins, M. PRZIBRAM expose la théorie des centres de coloration et ses relations avec les bandes d'absorption des corps envisagés, en particulier avec les bandes F. La théorie des centres de coloration exige évidemment d'être considérée du point de vue quantique. Par contre, la théorie de la coloration, due à l'existence de particules colloïdales, peut être traitée du simple point de vue électromagnétique. Enfin, la théorie des centres colorés peut être liée à l'apparition dans la nature de coloration par action des rayons alpha. Il semble donc que ce soit cette théorie qui rende le mieux compte des phénomènes. L'étude détaillée de l'apparition de la luminescence et des modes d'excitation de celle-ci confirme sa valeur.

Dans la deuxième partie, l'auteur étudie avec beaucoup de détails les phénomènes colorés chez les cristaux dans la nature : sel gemme, autres halogénures, fluorine, oxydes et sulfures, carbonates, sulfates, nitrates et phosphates, silicates, diamant. Il différencie nettement les cas où ces phénomènes sont apparus en raison d'une irradiation naturelle probable par une source radioactive. Seuls, les cas du sel gemme et de la fluorine ont été étudiés à fond jusqu'à présent. Ils confirment l'interdépendance de la coloration et de sa stabilité, du spectre et de la radioactivité.

Signalons, enfin, que la bibliographie est extrêmement complète jusqu'à fin 1952.

L'ouvrage analysé peut donc rendre de grands services et constitue une source importante de documentation.

BIBLIOGRAPHIE

Josef LENSE, *Reihenentwicklungen in der mathematischen Physik* (Développements en série de la physique mathématique) (Berlin, W. de Gruyter, 216 pages, 1953. Prix : D.M. 26).

Ce livre, qui en est à sa troisième édition, présente, sous forme simple et condensée, les propriétés des principales fonctions transcendantes dont l'usage est courant en physique et en chimie théoriques. On sait que ces fonctions permettent de trouver les solutions des équations différentielles de la physique qui satisfont à diverses conditions aux limites, et qu'elles se présentent sous forme de développements en série, d'où le titre de l'ouvrage.

Une courte introduction rappelle les théorèmes fondamentaux relatifs aux développements en séries de polynômes et en séries de FOURIER.

Le premier chapitre traite des séries asymptotiques, des polynômes de BERNOULLI, de la formule d'EULER.

Le second est consacré aux fonctions Γ.

Le troisième, qui traite des fonctions orthogonales, donne d'abord leurs propriétés générales, puis s'occupe des types particuliers : fonctions de LAGUERRE, d'HERMITE, polynômes de TCHEBYCHEFF.

Au quatrième chapitre, on trouvera l'étude des fonctions de BESSEL, reliées aux problèmes physiques de vibration et de conductivité thermique, au cinquième celle des fonctions sphériques, et au sixième celle des fonctions de LAMÉ et des problèmes relatifs aux ellipsoïdes.

Ce livre pourra rendre d'autant plus de services qu'il n'exige, comme connaissances mathématiques préalables, que celles du certificat de mathématiques générales et même au besoin du M.P.C.

E. BAUER.

ERRATUM

(*Journal de Chimie Physique*, mars 1954, n° 3, 133-6).

(article Gabriel Stein)

« Etats métastables dans les sytèmes biologiques irradiés

Ajouter la bibliographie suivante :

(1) Kelner A. — *Proc. Nat. Acad. Sci.*, 1949, **35,** 73.
(2) Kelner A. — *J. Bact.*, 1949, **58,** 511 ; *J. Cell. Comp. Physiol.*, Supp. 1, 1952, **39,** 115.
(3) Dulbecco R. — *Nature*, 1949, **163,** 949 ; *J. Cell. Comp. Physiol.*, Supp. 1, 1952, **39,** 125.
(4) Carlson J. G. et MacMaster R. D. — *Exper. Cell. Res.*, 1951, **37,** 211.
(5) Kimball R. F. et Gaither N. — *J. Cell. Comp. Physiol.*, 1951, **37,** 211.
(6) Latarjet R. — *Comptes Rendus*, 1951, **232,** 2713.
(7) Latarjet R. — Communication personnelle, 1953.
(8) Anderson E. H. — *J. Bact.*, 1951, **61,** 389.
(9) Hayden B. et Smith L. — *Genetics*, 1949, **34,** 26.
(10) Suskind S. R. — *J. Heredity*, 1950, **41,** 97.
(11) Swanson C. P. et Hollaender A. — *Proc. Nat. Acad. Sci.*, 1946, **32,** 295.
(12) Kaufmann B. P., Hollaender A. et Gay H. — *Genetics*, 1946, **31,** 349.
(13) Swanson C. P. et Yost H. T. — *Proc. Nat. Acad. Sci.*, 1951, **37,** 796.
(14) Garlick G. F. J. — *Luminescent Materials*, Oxford U. P., 1949.
(15) Day M. J. et Stein G. — *Nature*, 1950, **166,** 146 ; 1951, **168,** 644 ; *Nucleonics*, 1951, **8,** 11, 34.
(16) Stein G. — *Faraday Soc. Discus.*, 1952, **12,** 227 ff.
(17) Rottgardt K. H. J. — *Naturwiss*, 1953, **40,** 169.
(18) Hirshberg Y. et Fisher E. — *J. Chem. Soc.*, 1953, 629.
(19) Hirshberg Y., Frei E. H. et Fisher E. — *J. Chem. Soc.*, 1953, 2184.
(20) Evenari M. et Stein G. — *Experientia*, 1953, **9,** 94.
(21) Evenari M., Neumann G. et Stein G. — *Nature*, 1953, **172,** 452.
(22) Evenari M., Neumann G. et Stein G. — Sous presse.

LE CENTRE DE DOCUMENTATION DU C. N. R. S.

16, rue Pierre-Curie, PARIS (Ve)

DANton 87-20 C. C. Postal PARIS 9131-62

publie mensuellement un « BULLETIN ANALYTIQUE » dans lequel sont signalés, par de courts extraits classés par matières, tous les travaux scientifiques, techniques et philosophiques publiés dans le monde entier.

Cette revue bibliographique mensuelle, l'une des plus importantes du monde puisqu'elle a signalé, en 1953, environ 120 000 articles et mémoires, est scindée en trois parties

— la première, consacrée aux sciences physico-chimiques et aux techniques connexes
— la seconde, consacrée aux sciences biologiques, à l'agriculture et aux industries alimentaires
— la troisième, consacrée à la philosophie (cette dernière partie paraît trimestriellement).

Des TIRÉS A PART sont mis à la disposition des spécialistes.

Le CENTRE DE DOCUMENTATION DU C. N. R. S. fournit, en outre, la reproduction photographique sur MICROFILM ou sur PAPIER des articles signalés dans le « BULLETIN ANALYTIQUE » ou des articles dont la référence bibliographique précise lui est fournie, ainsi que la version française des articles en langues étrangères.

ABONNEMENT ANNUEL (y compris table générale des auteurs)

	France	*Etranger*
Première partie (MATHÉMATIQUES, ASTRONOMIE, PHYSIQUE, CHIMIE, SCIENCES DE L'INGÉNIEUR, SCIENCES DE LA TERRE)	5.000 fr.	6.000 fr.
Deuxième partie (SCIENCES BIOLOGIQUES, INDUSTRIES ALIMENTAIRES, AGRICULTURE)	5.000 fr.	6.000 fr.
Troisième partie (PHILOSOPHIE) *trimestrielle*	2.000 fr.	2.500 fr.

Une réduction de 50 % est accordée sur les tarifs d'abonnement aux parties complètes du Bulletin Analytique **au personnel du C. N. R. S. seulement.**

Tirés à part

	France	*Etranger*
1re partie		
Section I. — MATHÉMATIQUES PURES ET APPLIQUÉES — MÉCANIQUE — PHYSIQUE MATHÉMATIQUE	875 fr.	1.125 fr.
Section II. — ASTRONOMIE et ASTROPHYSIQUE — PHYSIQUE DU GLOBE (vendus groupés)	1.125 fr.	1.375 fr.
Section III. — GÉNÉRALITÉS SUR LA PHYSIQUE — ACOUSTIQUE — OPTIQUE — THERMODYNAMIQUE — CHALEUR — ÉLECTRICITÉ et MAGNÉTISME	1.500 fr.	1.750 fr.
Section IV. — PHYSIQUE CORPUSCULAIRE — STRUCTURE DE LA MATIÈRE	750 fr.	1.000 fr.
Section V. — CHIMIE GÉNÉRALE et CHIMIE PHYSIQUE	750 fr.	1.000 fr.
Section VI. — CHIMIE MINÉRALE — CHIMIE ORGANIQUE — CHIMIE APPLIQUÉE — MÉTALLURGIE	2.750 fr.	3.125 fr.
Section VII. — SCIENCES DE L'INGÉNIEUR	1.875 fr.	2.125 fr.
Section VIII. — MINÉRALOGIE — PÉTROGRAPHIE — GÉOLOGIE — PALÉONTOLOGIE	875 fr.	1.125 fr.
2e partie		
Section IX. — BIOCHIMIE — BIOPHYSIQUE — SCIENCES PHARMACOLOGIQUES — TOXICOLOGIE	1.500 fr.	1.750 fr.
Section X. — MICROBIOLOGIE — VIRUS ET BACTÉRIOPHAGES — IMMUNOLOGIE	1.000 fr.	1.125 fr.
Section XI. — BIOLOGIE ANIMALE — GÉNÉTIQUE — BIOLOGIE VÉGÉTALE	2.750 fr.	3.125 fr.
Section XII. — AGRICULTURE — PHYTIATRIE ET PHYTOPHARMACIE — ALIMENTS ET INDUSTRIES ALIMENTAIRES	875 fr.	1.125 fr.
3e partie		
— SOCIOLOGIE	800 fr.	1.000 fr.

N. B. *Les abonnés aux* **tirés à part** *de la première ou deuxième partie du Bulletin Analytique peuvent recevoir la* **table générale des auteurs,** *aux conditions suivantes :*

	France	*Etranger*
1re partie	500 fr.	600 fr.
2e partie	500 fr.	600 fr.

NOTA. — *Une réduction de 25 % sur les tarifs indiqués ci-dessus est accordée* **au personnel du C. N. R. S. et aux membres des Sociétés Savantes.**

TARIFS DES REPRODUCTIONS PHOTOGRAPHIQUES

ANNÉE 1954

La bande de 10 pages de MICROFILM NÉGATIF : 130 francs

AGRANDISSEMENTS

9 × 12	40 fr.	13 × 18 et 15 × 21	52 fr.	18 × 24	63 fr.
21 × 27	106 fr.	30 × 40	215 fr.		

Une réduction sur ces tarifs est accordée **au personnel du C. N. R. S.**

De plus, un droit de recherches forfaitaire d'un montant de **150 francs** *est facturé pour les reproductions photographiques d'articles non extraits du Bulletin Analytique.*

CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

PUBLICATIONS PÉRIODIQUES

Annales d'Astrophysique, revue internationale bimestrielle publiant des articles en trois langues (français, anglais, allemand) sous les auspices du Service d'Astrophysique du Centre National de la Recherche Scientifique.
Prix de l'abonnement : France................ 1.600 frs
Etranger .... 2.000 frs

Annales de Géophysique, revue internationale trimestrielle publiant, en trois langues (français, anglais, allemand), des travaux originaux sur tous les aspects de la Géophysique, sous les auspices du Service de Géophysique du Centre National de la Recherche Scientifique.
Prix de l'abonnement : France................ 1.600 frs
Etranger .... 2.000 frs

Archives des Sciences Physiologiques, revue trimestrielle publiant uniquement des travaux originaux, à l'exclusion de toute revue générale, sous les auspices du Comité Directeur des Sciences physiologiques.
Prix de l'abonnement : France................ 1.600 frs
Etranger .... 2.000 frs

Annales de la Nutrition et de l'Alimentation, revue bimestrielle publiant uniquement des revues synthétiques et critiques, sous l'égide du Centre National de Coordination des Etudes et Recherches sur la Nutrition et l'Alimentation.
Prix de l'abonnement : France................ 1.600 frs
Etranger .... 2.000 frs

Notes biospéologiques. Prix de l'abonnement : France................ 700 frs
Etranger .... 1.000 frs

Comptes Rendus du Groupe Français des Argiles. Tome I .... 250 frs
Tome II .... 250 frs
Tome III .... 250 frs
Tome IV .... 250 frs
Tome V........ 250 frs

PUBLICATIONS NON PÉRIODIQUES

GALLIA : *Fouilles et monuments archéologiques en France métropolitaine,* Tome IX .... 2.200 frs
Tome X .... 1.900 frs
XI fasc. I .... 3.000 frs
— — II .... 2.400 frs

MATHIEU : *Sur les théories du pouvoir rotatoire naturel* .... 300 frs
ROUSSET : *Diffusion de la lumière* .... 200 frs
FREYMANN : *Spectre infrarouge et structure moléculaire* .... 200 frs
SURUGUE : *Techniques générales du laboratoire de physique.* Tome I, Broché Cartonné épuisé
Tome II, Broché 1.800 frs ; Cartonné 2.000 frs
Tome III, Broché 2.700 frs ; Cartonné 3.000 frs
BERTHELOT : *Le noyau atomique* .... 100 frs
CAUCHOIS : *Les spectres de rayons X et la structure électronique de la matière* .... 300 frs
VAJDA : *Répertoire des catalogues et inventaires de manuscrits arabes* .... 450 frs
RICHARD : *Inventaire des Manuscrits grecs du British Museum* .... 900 frs
VAJDA : *Index général des manuscrits arabes musulmans de la Bibliothèque Nationale* .... 2.400 frs
Bulletin d'information de l'Institut de Recherche et d'Histoire des Textes .... 300 frs
Langues du Monde .... 6.400 frs
Documents relatifs aux Séances des Etats Généraux .... 2.500 frs
Catalogue photographique du ciel .... 2.500 frs
Catalogue de 3.005 Etoiles Repères de la Zone + 17° .... 500 frs
Mouvements propres des Etoiles des Catalogues Photographiques de Toulouse .... 1.400 frs
L'HÉRITIER : *Les méthodes statistiques dans l'expérimentation biologique* .... 400 frs
VACHER : *Techniques physiques de microanalyse biochimique* .... 400 frs
Mémoires et Documents du Centre de Documentation Cartographique et Géographique, Tome I .... 1.500 frs
Tome II .... 2.500 frs
Tome III .... 4.200 frs
DESTOUCHES J.-L. : *Principes de la mécanique classique* .... 350 frs
VOGEL (Th.) : Les fonctions orthogonales dans les problèmes aux limites de la physique mathématique .... 1.200 frs
FORTET (R.). Éléments de calcul des probabilités .... 1.200 frs
Formulaire de Mathématiques : *Calcul des Probabilités fasc. XII* .... 600 frs
FABRY (Ch.). L'ozone atmosphérique .... 1.200 frs
Travaux pratiques d'Electronique appliquée........ 1.000 frs
FRANÇON (M.) : Le microscope à contraste de phase et le microscope interférentiel .... 1.000 frs
Œuvres scientifiques de Jean PERRIN .... Broché..... 1.500 frs — Cartonné 1.800 frs
Œuvres scientifiques de Paul LANGEVIN .... Broché..... 2.000 frs — Cartonné 2.400 frs
TERROINE (E.). La synthèse protéique .... 3.200 frs
BRAUN-BLANQUET : Les Groupements végétaux de la France méditerranéenne .... 1.300 frs
THIÉBAUT (J.): Flore Libano-Syrienne
Première partie .... 1.400 frs
Deuxième partie .... 2.000 frs
Troisième partie .... 2.500 frs

Colloques internationaux

I. Théorie des Images optiques........ 2.000 frs
II. Hauts polymères........ 400 frs
III. Spectres moléculaires........ 750 frs
V. Échanges isotopiques et structure moléculaire........ 700 frs
VI. Anti-vitamines........ 800 frs
VII. Diffusion de la lumière et effet Raman........ 1.200 frs
VIII. Unités biologiques douées de continuité génétique........ 1.000 frs
XI. Les Lipides........ 1.000 frs
XII. Topologie algébrique........ 600 frs
XIV. Méthodes de calcul dans des problèmes de mécanique........ 900 frs
XV. Analyse harmonique........ 600 frs
XVII. Polarisation de la matière........ 1.800 frs
XXV. Constantes fondamentales de l'Astronomie........ 900 frs
XXVI. Mécanisme de la Narcose........ 1.600 frs
XXIX. Cinquantenaire de la découverte du Radium........ 1.000 frs
XXX. Réarrangements moléculaires et inversion de Walden........ 2.000 frs
XXXII. Mécanisme physiologique de la sécrétion lactée........ 1.200 frs
XXXIII. Ecologie........ 2.700 frs
XXXIV. Structure et physiologie des Sociétés animales........ 2.500 frs
XXXV. Actions éoliennes. Phénomènes d'évaporation et d'hydrologie superficielle dans les régions arides. 2.500 frs
XXXVI. Les méthodes formelles en axiomatique........ 600 frs
XXXVII. Les machines à calculer et la pensée humaine........ 2.000 frs
XXXVIII. Particules fondamentales et noyaux........ 1.800 frs
XXXIX. Electrolyse........ 1.500 frs
XL. Econométrie........ 2.200 frs
XLI. Evolution et Phylogénie chez les Végétaux........ 2.200 frs
LII. Géométrie différencielle........ 1.000 frs
LIII. Etude des molécules d'eau dans les solides par les ondes électromagnétiques........ 1.800 frs

Les colloques I-IV-IX-X-XIII-XVI-XVIII-XXI-XXII XXIII-XXIV-XXVII-XXVIII-XXXI sont épuisés

Colloques nationaux

6. L'Equilibre hydrominéral de l'organisme et sa régulation........ 700 frs
11. Structure chimique des Protéines........ 500 frs

RENSEIGNEMENTS ET VENTE : SERVICE DES PUBLICATIONS DU C. N. R. S.
45, rue d'Ulm — PARIS (Ve) — ODÉon 81-95
C. C. P. : PARIS 9061-11

Le Gérant : M. CHATELET.

Imprimerie Jacques et Demontrond, Besançon, France. — 7-1954. Dépôt légal 2e trimestre 1954. — No 5503.

UNION INTERNATIONALE DE CRISTALLOGRAPHIE

Troisième Assemblée Générale et Congrès International
Paris, 21-28 Juillet 1954

Secrétaire général du Congrès :
A.-J. ROSE
1, rue Victor-Cousin,
Paris (5e).

Agence de voyages :
American Express
11, rue Scribe,
Paris (9e).

PROGRAMME PROVISOIRE

Mercredi 21 juillet	10 h.	Séance d'ouverture.
	14 h. 30	Inauguration de l'Exposition.
	15 h. 30	Communications du Congrès.
Jeudi 22 juillet	9 h. 30	Conférence générale (Croissance des cristaux).
	14 h. 30	Communications du Congrès.
Vendredi 23 juillet	9 h. 30	Conférences générales (Détermination des structures à basses températures et les composés du type clathrate).
	14 h. 30	Communications du Congrès.
Samedi 24 juillet	9 h. 30	Communications du Congrès.
	Après-midi.	Libre.
	12 h. 45	Départ de l'excursion aux Châteaux de la Loire (excursion A). Retour dimanche soir.
Dimanche 25 juillet		Libre.
	Après-midi.	Visite de Paris et excursion aux environs de Paris (excursion B).
Lundi 26 juillet	9 h. 30	Conférences générales (Diffraction des neutrons).
	14 h. 30	Communications du Congrès.
	21 h.	Conférence générale.
Mardi 27 juillet	9 h. 30	Conférences préparatoires au Symposium « Mécanisme des changements de phases dans les cristaux ».
	14 h. 30	Communications du Congrès.
Mercredi 28 juillet	9 h. 30	Conférences préparatoires au Symposium « Localisation de l'atome hydrogène et la liaison hydrogène ».
	14 h. 30	Séance de clôture.
Jeudi 29 juillet	9 h. 30 et 14 h. 30	Symposium « Mécanisme des changements de phases dans les cristaux ».
Vendredi 30 juillet	9 h. 30 et 14 h. 30	Symposium « Localisation de l'atome hydrogène et la liaison hydrogène ».

A la demande de nombreux collègues, le Comité d'Organisation a prévu en plus des sections indiquées dans la première circulaire, les sections suivantes :

16. — Diffraction électronique. **17. — Etudes sur les minéraux argileux.**

D'autre part, des réunions sur « L'enseignement de la cristallographie » et les « Données cristallographiques » auront lieu au cours du Congrès.

RÉCEPTIONS ET VISITES

Un programme de réceptions et de visites sera organisé à l'intention des congressistes et des membres qui les accompagnent. Le programme et les cartes d'invitation leur seront remis à leur arrivée à Paris.

EXCURSIONS

A) Châteaux de la Loire : 24 et 25 juillet,
Visite de quelques châteaux illuminés.

B) Tour de Paris et environs.

C) Excursions Dordogne : 2 août au 5 août.
Visite d'une mine de tungstène et carrière de quartz.
Grotte préhistorique de Lascaux et station préhistorique des Eyzies.

D) Excursion Midi : 31 juillet-7 août.
Visite de mines de tungstène, or, plomb, pyrite et zinc.
Visite du Cirque de Navacelles.

Les bulletins d'inscription modèle B pourront être obtenus en écrivant à :

M. A.-J. ROSE, 1, rue Victor-Cousin — PARIS (5e).

SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE

Reconnue d'Utilité Publique par décret du 9 Août 1937

BULLETIN D'ADHÉSION

à renvoyer au Secrétaire Général, G. EMSCHWILLER
Ecole supérieure de Physique et de Chimie, 10, rue Vauquelin, Paris-V^e^

Je demande mon admission au titre de Membre de la Société de Chimie Physique, avec abonnement au Journal de Chimie Physique

Nom du Demandeur : ....

Prénom : ....

Titres ou Profession : ....

....

Adresse : ....

A .... *le,* 19

MM. ....

consentent à présenter ma candidature.

Signature du demandeur : ....

Signature des parrains : ....

....